ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

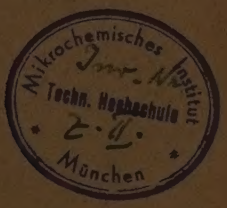
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

122. BAND

SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 122 **Inhaltsverzeichnis** Heft 7 u. 8

Originalabhandlungen

Seite

Brintzinger, H. und **Hesse, B.**, Zur Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4 . 241

Lepper, W., Über den Sulfatfehler bei der Untersuchung der Kalidüngesalze, seine Beseitigung durch direkte Perchloratfällung und bei der üblichen Überchlorsäure-Methode 243

Fischer, J. und **Cayard, Marcelle**, Über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Nickel im Silber (mit 1 Abbildung) 254

Majer, Vl., Beitrag zur Frage der praktischen Bedeutung des Winklerschen Verfahrens 257

Ringbom, A., Über photoelektrische Fällungstitrationen (mit 9 Abbildungen) 263

Csokán, P. und **Tóth, Katharine**, Refraktometrische Bestimmung von Kobalt II-salzen (mit 3 Abbildungen) 279

Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen IX 289

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Potentiometrie (F. Lieneweg. J. Guzmán und A. Ara. J. W. Teiss und O. R. Wagner. C. del Fresno und L. Valdés. Je. I. Denissow) 291

Fortsetzung III. Umschlagseite

Heinrich Emanuel Merck

erkannte als einer der ersten die Notwendigkeit der Herstellung von Arzneimitteln im großen. Er gründete 1827 die

Chemische Fabrik E. Merck
Darmstadt

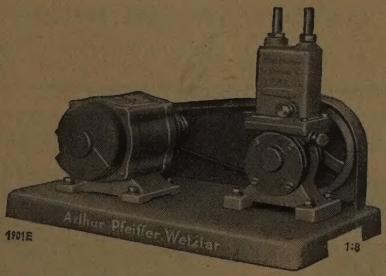
und wurde damit
zu einem der bedeutendsten Pioniere der chemisch-pharmazeutischen Industrie.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

3/2A

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor
ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum u. Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

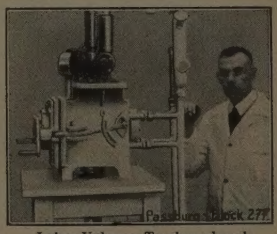
Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Rosenthal
Laboratoriums-
PORZELLANE
Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe
Zu haben in allen Fachgeschäften
Preisliste auf Wunsch
ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft · Abt. C. Mackredwitz/Bayr. Ostm.

Elektronen-Übermikroskopie
Physik · Technik · Ergebnisse
Von
Manfred von Ardenne
Mit einem Titelbild, einer photographischen Tafel und 404 Abbildungen
XVI, 393 Seiten. 1940.
RM 54.—;
gebunden RM 57.60
SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Carl Lang & Grosser G. m. b. H.,
Düren (Rhld.)
Spezialfabrik für Filtrierpapiere
liefern **Filtrierpapiere,**
Rund- und Faltenfilter,
aschenfreie Filter
in ganz hervorragender, gleichbleibender Güte.

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner
Emil Paschburg
und
Berthold Block
PB 80
Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem

Labor-Vakuum-Trockenschrank

Mikrochemisches Institut Techn. Hochschule München Zur Kn Z. f. C.

Zur Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4.

Von

H. Brintzinger und B. Hesse.

[Eingegangen am 7. Juli 1941.]

Die Bestimmung des Kobalts durch Verglühen des Hydroxyds oder anderer Kobaltverbindungen zu einem definierten Oxyd kann bekanntlich nicht ohne besondere Vorkehrungen durchgeführt werden, weil das beim Glühen von Kobaltverbindungen entstehende Oxyd Co_3O_4, je nach der Art der Ausführung der Bestimmung, oft mehr oder weniger große Beimengungen von CoO enthält.

Da es nun aber sehr erwünscht wäre, auch das Kobalt — ebenso wie Aluminium, Chrom, Lanthan, Eisen und andere Metalle — durch Wägen eines durch Glühen zu erhaltenden definierten Oxyds bestimmen zu können, hat man sich schon mehrfach um Verfahren zur Erzielung der einheitlichen Verbindung Co_3O_4 bemüht und entsprechende Vorschläge gemacht. So empfahl C. Zimmermann[1]) hierfür das Fällen mit HgO aus reiner Kobaltsalzlösung, starkes Glühen des Niederschlags an der Luft und anschließendes Erhitzen des Glührückstandes im indifferenten Gasstrom. P. Slawik[2]) stellte fest, daß das Glühen des mit α-Nitroso-β-napthol erhaltenen Niederschlags zu Co_3O_4 konstanter Zusammensetzung führt. Dieses Verfahren geben H. und W. Biltz[3]) als brauchbar an, sofern es sich nur um wenige Milligramme handelt. Nach R. Cernatesco und Elisabeth Vascautanu[4]) kann reines Co_3O_4 auch durch Glühen im Sauerstoffstrom des durch Fällen mit Kaliumhydroxyd und Bromwasser erhaltenen Niederschlags gewonnen werden.

Bei einer eingehenden Prüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Kobalt haben wir nun gefunden, daß die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Kobalt als Co_3O_4 auf zwei Ursachen zurückzuführen sind, nämlich auf das Überschreiten der Beständigkeitsgrenze von Co_3O_4 durch Glühen bei unkontrollierter Temperatur, bzw. auf das etwaige Eindringen von reduzierenden Flammengasen in das Innere des Tiegels bei dem früher meist üblichen Glühen mit einem Gasbrenner.

Voraussetzung für die Gewinnung eines einheitlich aus Co_3O_4 bestehenden Glührückstandes ist demnach:

1. Das Einhalten einer kontrollierten, die Zersetzungstemperatur von Co_3O_4 nicht überschreitenden Glühtemperatur.

[1]) Ann. der Chem. **232**, 335 (1886); vgl. diese Ztschrft. **27**, 262 (1888). — [2]) Chem. Ztg. **38**, 514 (1904); vgl. diese Ztschrft. **54**, 119 (1915). — [3]) H. und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, S. 353 (1930); dieser Hinweis wurde in der 3. Auflage (1940) weggelassen. — [4]) Ann. scient. Univ. Jassy **15**, 69 (1928).

2. Das Fernhalten reduzierender Gase vom Co_3O_4.

Beide Bedingungen werden am besten dadurch erfüllt, daß man die zu untersuchenden Kobaltverbindungen im elektrischen Ofen bei einer konstanten, 800° nicht unterschreitenden und 900° nicht überschreitenden Temperatur glüht. In fast allen Fällen erwies sich eine Glühtemperatur von 800° als völlig ausreichend, um durch einstündige Glühdauer konstante und richtige Werte zu erzielen; nur im Falle von Kobaltsulfat sowie manchen sulfathaltigen Kobaltkomplexen zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 800° nicht so groß war, um innerhalb einer Stunde zu reinem Oxyd von der Formel Co_3O_4 zu gelangen; in diesem Falle wurde das Verglühen der Substanzen bei 900° durchgeführt. Als Glühdauer erwies sich 1 Stde. als günstig; längeres Glühen bei der gleichen Temperatur führt zu denselben guten Ergebnissen, ist aber unnötig. So nahm z. B. durch weiteres vierstündiges Glühen eines bei 800° erhaltenen Co_3O_4-Glührückstandes dessen Gewicht nur um 0,2% ab.

Dagegen bilden sich bei Temperaturen, die wesentlich über 900° liegen, rasch nennenswerte Mengen von CoO, was sich u. a. auch durch beträchtliche Gewichtsabnahme des Glührückstandes anzeigt.

Wesentlich für die Erzielung eines einheitlichen Co_3O_4-Glührückstandes und damit genauer Analysenresultate ist also die Benutzung eines regelbaren elektrischen Ofens, weil dadurch die optimale konstante Glühtemperatur und das Vorhandensein einer oxydierenden Atmosphäre über dem Tiegelinhalt am besten gesichert sind.

Versuche zur Bestimmung von Kobalt als Co_3O_4 durch Verglühen von Kobaltverbindungen über der freien Bunsenflamme führten zu Gewichten, die um 0,5 bis 0,7% unter den theoretischen Werten lagen. Nur solche Bestimmungen, bei denen die Möglichkeit des Eindringens reduzierender Gase zum Tiegelinhalt völlig ausgeschlossen wurde, führten zu brauchbaren Ergebnissen.

Von den zahlreichen Analysen, bei denen das Kobalt durch einfaches Verglühen der Substanzen zu Co_3O_4 im elektrischen Ofen bei 800° bzw. 900° bestimmt wurde und die stets die richtigen Kobaltwerte ergaben, seien folgende als Beleg angeführt.

Untersuchte Substanz	Glühtemperatur	Gefunden Co		Berechnet Co
$CoSO_4$ wasserfrei . . .	900°	37,92%		38,03%
$CoCl_2 . 6\,H_2O$	800°	24,89%		24,77%
$CoC_2O_4 . H_2O$	800°	31,86%	31,84%	31,84% als $CoSO_4$ bestimmt
$CoC_6H_{19}N_3O_3 . 3\,H_2O$ . .	800°	20,06%	20,13%	20,08%
$Co_2J_3C_{12}H_{41}N_6O_6$ . . .	800°	13,70%	13,72%	13,65%
$Co_3J_2C_{12}H_{38}N_6O_6 . 6\,H_2O$	800°	19,60%	19,56%	19,62%

Diese Methode der Kobaltbestimmung eignet sich selbstverständlich nur für solche Kobaltverbindungen, die beim Glühen nur in Co_3O_4 übergehen, nicht dagegen für Phosphat, Borat sowie andere Metalle als Kobalt enthaltende Verbindungen. Auch die Anwesenheit größerer Mengen von Chlorid vermag die Bestimmung etwas zu beeinträchtigen. In diesem Falle können Ergebnisse erhalten werden, die etwas unter dem theoretischen Wert liegen, wobei der Fehler bei gleicher Behandlung der Proben konstant ist. Bei Substanzen, die mit einem Überschuß von Ammoniumchlorid geglüht wurden, lag der Wert um 0,5% zu tief. Durch Vermischen der chloridhaltigen Substanz mit einem Überschuß von Ammoniumsulfat vor dem Glühen kann der Fehler behoben werden.

Enthalten die zu untersuchenden Kobaltverbindungen Bestandteile, die bei 800° bis 900° nicht flüchtig sind, wie Phosphat, Borat oder außer Kobalt noch andere nichtflüchtige Metalle, so müssen diese Verbindungen zuerst in eine von diesen Bestandteilen freie Kobaltverbindung übergeführt werden. Nachdem dies nach einer der bekannten Methoden geschehen ist, kann die Kobaltbestimmung auf die beschriebene Weise durch einfaches Glühen im elektrischen Ofen bei der angegebenen Temperatur ausgeführt werden.

Jena, Institut für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.

Über den Sulfatfehler bei der Untersuchung der Kalidüngesalze, seine Beseitigung durch direkte Perchloratfällung und bei der üblichen Überchlorsäure-Methode.

Von

W. Lepper[1]).

Mitteilung der Staatl. Landw. Versuchsanstalt Augustenberg in Baden. (Direktor: Dr. R. Herrmann.)

[Eingegangen am 18. Juli 1941.]

Die Schwerlöslichkeit der Sulfate in überchlorsäurehaltigem Alkohol erfordert bei der üblichen Überchlorsäure-Methode zur Bestimmung von Kali in Kalidüngesalzen die Umsetzung der Sulfate in Chloride durch Bariumchlorid. Durch dieses Ausfällen der Schwefelsäure kann ein Verlust an Kali eintreten, die Werte für Kali werden zu niedrig. Dieser Sulfatfehler ist Gegenstand vieler Arbeiten gewesen, insbesondere hat man versucht, den Fehler auszuschalten, der bei der Bestimmung der Schwefelsäure in Anwesenheit verschiedener Elemente möglich ist. In

[1]) Aus dem Arbeitskreis II/10c (Methodik der Düngemitteluntersuchung) des Forschungsdienstes. Federführender: Professor Dr. L. Schmitt, Darmstadt.

der Arbeit von W. Vaubel[1]) sind Angaben über die betreffende Literatur zu finden. Hier sollen nur Untersuchungen über den Sulfatfehler in bezug auf die Kalibestimmung besprochen werden. Auf Grund früher und jetzt vorgenommener Bestimmungen scheint dieser nur bei Schwefelsaurem Kali und bei Schwefelsaurer Kalimagnesia beträchtlich zu sein. Bei Rohsalzen dagegen und den hochprozentigen, vorzugsweise aus Chloriden bestehenden Kalisalzen sowie bei den Kalimischdüngern sind die Kaliwerte infolge der Kompensation verschiedener Fehler als richtig anzusehen. Wie im Abschnitt V besprochen wird, handelt es sich aber nicht nur um eine Kompensation, da der Sulfatfehler infolge der Zusammensetzung dieser Salze an und für sich schon gering ist. Es besteht kein Zweifel, daß die beim Ausfällen der Schwefelsäure herrschenden Konzentrationsverhältnisse und die Art des Ausfällens für die Höhe des Fehlers ausschlaggebend sind.

Das aus einem Gemisch nach der üblichen Überchlorsäure-Methode abgeschiedene Kaliumperchlorat kann durch verschiedene Nebensalze verunreinigt sein. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden, es sei nur an die Löslichkeit von Bariumsulfat erinnert, das sich nach dem Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit überchlorsäurehaltigem Alkohol abscheidet. In einer Reihe von sorgfältig hergestellten Filtraten von Kaliumsulfat nach dem Ausfällen der Schwefelsäure trat nach dem Eindampfen und Lösen des Rückstandes eine mehr oder weniger starke Trübung von Bariumsulfat auf. Durch erhöhten Säurezusatz kann Bariumsulfat in beträchtlichen Mengen in Lösung bleiben. Die durch die Zusammensetzung gegebenen Verhältnisse beim Ausfällen der Schwefelsäure aus Lösungen von Kalidüngesalzen sind zweifellos recht verschieden, so daß bei Versuchen in dieser Richtung widersprechende Ergebnisse möglich sind. Immerhin glaube ich, daß ein Zusatz von 30 *ccm* konz. Salzsäure beim Ausfällen und bei einem Endvolumen von 500 *ccm* — wie er in den Methoden der Kaliindustrie[2]) angegeben wird — zu hoch bemessen ist. Die in diesen Methoden für den Sulfatfehler eingesetzte Korrektur von 0,2% K_2O bei hochprozentigen Sulfaten ist sehr gering, nach unseren Untersuchungen unter Zusatz starker Säuren müßte die Korrektur wesentlich höher sein.

In einer früheren Arbeit[3]) habe ich eine Arbeitsweise für die Bestimmung von wasserlöslichem Kali in Kalidüngesalzen durch direktes Fällen als Perchlorat bekanntgegeben. Bei Nachprüfung dieses Verfahrens von anderer Seite wurden bei verschiedenen Proben von Schwefelsaurer Kalimagnesia im Vergleich zu der üblichen Bestimmungsart bis zu

[1]) Ztschrft. f. öffentl. Chem. **20**, 426 (1914); **21**, 1 (1915). — [2]) P. Krische, Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln usw., 2. Aufl., S. 143. Paul Parey, Berlin (1929). — [3]) Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **17** (62), 112 (1940).

0,90% K_2O mehr gefunden. Diese Ergebnisse mußten um so mehr in Erstaunen setzen, als durch Kochen in salzsaurer Lösung mindestens die gleiche Menge Kali gelöst werden muß wie durch das Ausschütteln mit Wasser. Auf die von E. Kamatani[1]) angeführte Möglichkeit einer Umsetzung beim Kochen und der Abscheidung eines Doppelsalzes von K_2O-$CaSO_4$ nach dem Abkühlen sei nur hingewiesen. Mit den uns zugeschickten Proben wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, über die hier kurz berichtet werden soll. Nach dem Ausfall der Vorversuche konnte die Unstimmigkeit nur durch den Sulfatfehler bedingt sein. Es mußte versucht werden, diesen Fehler bei der üblichen Methode auszuschalten und damit zu beweisen, daß durch das direkte Fällen richtige Werte erhalten werden.

I. Vorbemerkungen zu den nachfolgenden Untersuchungen.

Zur Abkürzung des Textes sind für chemische Bezeichnungen möglichst die Formeln gesetzt worden. Kalimagnesia entspricht Schwefelsaurer Kalimagnesia. Das zu den Untersuchungen benutzte Kaliumchlorid wurde geschmolzen; das Kaliumsulfat wurde sehr fein zerrieben, dreimal geglüht und dabei nach dem Abkühlen jedesmal zerrieben.

Sind keine besonderen Ergänzungen gemacht, so gelten folgende Angaben: Angewendet wurden 5 *g* Substanz im 1 Liter-Kolben. Die Salzsäure war 10%ig. Das Ausfällen des Bariumsulfates erfolgte bei etwa 700 *ccm* Gesamtvolumen. Der Zusatz von Überchlorsäure (20%ig) betrug 15 *ccm*. Vom Filtrat wurde eine 0,5 *g* Substanz entsprechende Menge der Lösung eingedampft.

II. Versuche über den Sulfatfehler.

Das „Mitreißen" von Kali beim Ausfällen der Schwefelsäure ist wohl durch die von I. M. Kolthoff und E. H. Vogelenzang[2]) angenommene Verbindung $BaK_2(SO_4)_2$ oder durch Verbindungen verschiedener Zusammensetzung, wie sie z. B. von R. Silberberger[3]) angegeben sind, zu deuten.

1. KCl, Zusatz von H_2SO_4. Theoretischer Gehalt = 63,17% K_2O.

a) 100 *ccm* einer KCl-Lösung = 0,4 *g* KCl wurden mit 10 *ccm* HCl und 15 *ccm* $HClO_4$ wie üblich eingedampft.

b) Die KCl-Lösung = 4 *g* KCl wurde im 1 Liter-Kolben zu 700 *ccm* verdünnt; zugesetzt wurden eine 5 *g* K_2SO_4 entsprechende Menge H_2SO_4 und 10 *ccm* HCl. Das Ausfällen der Schwefelsäure erfolgte durch $BaCl_2$-Lösung, die langsam durch einen engstengeligen Trichter in die im Kochen gehaltene Lösung gegeben wurde.

a) 63,22 % / 63,09 % } 63,16 % b) 62,46 % / 62,64 % } 62,55 %.

[1]) Journ. sci. soil. manure, Japan 9, 300 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 4614 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. 58, 49 (1919). — [3]) Monatsh. f. Chemie 25, 220 (1904); durch Chem. Zentrbl. 75, I, 1291 (1904).

2. K_2SO_4, Zusatz verschiedener Säuren beim Fällen der SO_4-Ionen. Theoretischer Gehalt = 54,05% K_2O.

a) 10 *ccm* HCl. Die $BaCl_2$-Lösung wurde aus dem Zylinder in kleinen Anteilen in die kochende Lösung gegeben.

b) 35 *ccm* HCl. Die $BaCl_2$-Lösung wurde durch den engstengeligen Trichter in die im Kochen gehaltene Lösung einlaufen gelassen.

c) 35 *ccm* HCl (38%ig), sonst wie b).

d) 10 *ccm* HNO_3 (D 1,4), sonst wie b).

e) 15 *ccm* $HClO_4$ (60%ig), sonst wie b).

a %	b %	c %	d %	e %
53,45 53,54 } 53,50	53,49 53,46 } 53,48	53,49 53,50 } 53,50	52,82 52,65 } 52,74	52,82 52,56 } 52,69

Weitere Fällungen in verschiedenen Konzentrationen, in essigsaurer Lösung und in essigsaurer Lösung unter Zusatz von HCl erbrachten keine wesentlich besseren Werte.

3. K_2SO_4, verschiedene Fällungsarten der SO_4-Ionen in saurer Lösung.

a) 10 *ccm* HCl. Die $BaCl_2$-Lösung wurde heiß in kleinen Anteilen durch den engstengeligen Trichter gegeben; unter Ergänzung des verdampften Wassers wurde dann noch 1 Stde. im Kochen gehalten.

b) 10 *ccm* HCl, Gesamtvolumen = 350 *ccm*. Die $BaCl_2$-Lösung wurde zu 350 *ccm* verdünnt und in kleinen Anteilen der kochenden Lösung zugesetzt.

c) 10 *ccm* HCl, Gesamtvolumen = 600 *ccm*. Die $BaCl_2$-Lösung wurde zu 300 *ccm* verdünnt, erhitzt und in einem Guß in die Lösung gegeben.

d) 10 *ccm* HCl. Die $BaCl_2$-Lösung und 25 *ccm* HCl (38%ig) wurden zu 100 *ccm* verdünnt, erhitzt und in einem Guß der Lösung zugefügt.

e) 10 *ccm* HCl. Die $BaCl_2$-Lösung wurde der kalten Lösung zugesetzt; nach 4 Stdn. wurde mit Kieselgur gründlich durchgeschüttelt und durch ein Kieselgurfilter filtriert.

a %	b %	c %	d %	e %
53,60 53,62 } 53,61	53,60 53,38 } 53,49	53,38 53,38 } 53,38	53,49 53,47 } 53,48	52,28 52,58 } 52,43

Auch weitere Bestimmungen bei Fällungen der SO_4-Ionen in neutraler Lösung ergaben keine brauchbaren Werte. Durch Fällen der SO_4-Ionen in der Kälte wurden allgemein die niedrigsten Kaliwerte erhalten. K. K.

Järvinen[1]) gibt an, daß das Bariumsulfat beim Fällen der SO_4-Ionen in der Kälte mehr Verunreinigungen einschließt.

4. K_2SO_4, Fällen der SO_4-Ionen in alkalischer Lösung.

a) Die dem Bariumchlorid entsprechende Menge an $Ba(OH)_2$ wurde ungelöst zugegeben. Nach dem Kochen — ¼ Stde. lang — wurde abgekühlt, 2 Stdn. stehengelassen, mit $(NH_4)_2CO_3$ versetzt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand wie üblich abgeraucht.

b) Die Lösung wurde mit etwa 2 *g* MgO versetzt. Die $BaCl_2$-Lösung wurde durch einen engstengeligen Trichter in die kochende Lösung gegeben.

a) 52,71 % } 52,66 % b) 53,53 % } 53,51 %.
52,60 % } 53,49 % }

Diese und auch andere Ausfällungen der SO_4-Ionen in alkalischer Lösung brachten keinen Erfolg.

III. Das direkte Fällen von wasserlöslichem Kali als Perchlorat in Kalidüngesalzen.

1. Arbeitsweise.

Für die Bestimmung des wasserlöslichen Kalis werden von der durch das 1 *mm*-Sieb gebrachten Probe 8,5 *g* bzw. 12,5 *g* in der 250 *ccm*-Stohmannflasche mit Wasser ½ Stde. im Rotierapparat ausgeschüttelt. Man gibt zuerst wenig Wasser zu der Substanz und löst durch Umschütteln den Hauptteil des Salzes, dann erst füllt man zur Marke auf. Die Volumverminderung durch Lösen des Restes ist so nur noch unbedeutend.

10 *ccm* des Filtrates = 0,34 *g* bzw. 0,5 *g* Substanz gibt man in ein Becherglas von 150 *ccm* Inhalt (hohe Form, Höhe etwa 9 *cm*, Durchmesser etwa 5 *cm*), fügt unter gutem Umschwenken 10 *ccm* Überchlorsäure (60%ig) zu, läßt den Niederschlag ½ Min. oder länger absitzen, gibt unter gutem Umschwenken 20 *ccm* Alkohol (96%ig) oder mit Holzgeist vergällten Alkohol (96%ig) zu, läßt ¼ Stde. bis höchstens 2 Stdn. mit Uhrglas bedeckt stehen und filtriert. Dabei bringt man durch Umschütteln möglichst viel Niederschlag in den Tiegel, saugt nur kurz ab, spült das wenige Krystalle und keine Flüssigkeit enthaltende Becherglas mit Überchlorsäure-Alkohol (0,2%ig) aus und wäscht den Niederschlag mit wenig Alkohol nach.

Filtrat und Waschflüssigkeit betragen etwa 60—70 *ccm*.

Der Tiegel wird ½ Stde. bei 130° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Zu dem Gewicht werden 7 *mg* als Löslichkeitsfaktor zugezählt, dann entspricht bei Anwendung von 8,5 *g* Substanz 1 *mg* Niederschlag 0,1% K_2O; bei 12,5 *g* ist der Faktor 67,98.

Die Perchloratniederschläge weisen mitunter geringe Mengen von Sulfat auf, die das Ergebnis kaum beeinflussen. Vollständig sulfatfrei

[1]) Ann. acad. scient. Fennicae, Serie A, 2, Nr. 4; vgl. diese Ztschrft. **51**, 494 (1912).

sind die Niederschläge beim Heißfällen: Man erhitzt 10 *ccm* der Lösung zum Sieden, gibt die Überchlorsäure zu, läßt erkalten und versetzt dann nach der beschriebenen Arbeitsweise mit Alkohol. Bei Kaliumsulfat und Schwefelsaurer Kalimagnesia ist das Heißfällen zu empfehlen.

Zu der Arbeitsweise sind folgende Bemerkungen zu machen:

a) Die größere Einwage von 12,5 *g* scheint nach den bis jetzt vorgenommenen Nachprüfungen allgemein anwendbar zu sein.

b) Zum Filtrieren eignen sich die Berliner Porzellan-Filtriertiegel A 3. Das Filtrat gibt mit der Waschflüssigkeit eine Fällung von noch gelöstem Kaliumperchlorat und den Nebensalzen. Um sich von der Zuverlässigkeit der Tiegel zu überzeugen, fängt man Filtrat und Waschflüssigkeit getrennt auf. In der Waschflüssigkeit tritt nach kurzer Zeit eine Trübung auf, die belanglos ist.

c) Beim Filtrieren muß die Fällungslösung aus dem Becherglase möglichst entfernt werden, bei raschem Ausspülen des Becherglases und des Tiegels scheiden sich durch die Waschflüssigkeit keine Nebensalze aus.

d) Bei einer Rückgewinnung von Alkohol ist wegen des hohen Gehaltes an Überchlorsäure besondere Vorsicht geboten. Nur aus der Waschflüssigkeit sollte der Alkohol wiedergewonnen werden, nicht aus den Fällungslösungen.

2. Bestimmungen in K_2SO_4 und in einem Gemisch von K_2SO_4 und $MgSO_4$.

K_2SO_4, 12,5 *g*/250 *ccm*. a) kalt gefällt, b) heiß gefällt.

a) 54,10 %, 54,06 % } 54,08 % b) 54,06 %, 54,17 % } 54,12 %

c) 8,5 *g* K_2SO_4 + 8,5 *g* $MgSO_4 . 7 H_2O$ zu 250 *ccm* gelöst, kalt gefällt.

d) 12,5 *g* K_2SO_4 + 8,5 *g* $MgSO_4 . 7 H_2O$ zu 250 *ccm* gelöst, kalt gefällt.

e) Wie c), heiß gefällt.

f) Wie d), heiß gefällt.

c	d	e	f
%	%	%	%
54,12, 54,22 } 54,17	54,19, 54,24 } 54,22	54,06, 54,10 } 54,08	54.06, 54.14 } 54,10

Die Perchloratniederschläge von c) und d) waren schwach sulfathaltig, diejenigen von a), b), e) und f) vollständig sulfatfrei. Um möglichst einwandfreie Werte zu erhalten, ist bei K_2SO_4 und Kalimagnesia das Heißfällen zu empfehlen.

3. Bestimmungen in Kalimagnesia.

Folgende Untersuchungen wurden in den erwähnten Proben vorgenommen, bei denen das direkte Fällen höhere Werte als die übliche

Methode ergeben hatte. Die Bestimmungen erfolgten nur in den Ausschüttelungen. Der Sulfatfehler ist gerade bei diesen Proben besonders groß, ferner zeigt die Unstimmigkeit, daß das Kali darin durch Ausschütteln mit Wasser leicht in Lösung gehen muß.

In der folgenden Tabelle sind die K_2O-Werte durch direktes Fällen zusammengestellt:

a) Die von anderer Seite ermittelten Werte,
b) unsere Werte, 8,5 *g*/250 *ccm*, kalt gefällt,
c) ebenso, 12,5 *g*/250 *ccm*,
d) unsere Werte, 8,5 *g*/250 *ccm*, heiß gefällt,
e) ebenso, 12,5 *g*/250 *ccm*,
f) Mittelwert aus d) und e).

Nr.	a %	b %		c %		d %		e %		f %
51	28,33	28,62 28,48	28,55	28,55 28,55	28,55	28,42 28,37	28,40	28,40 28,36	28,38	28,39
52	29,15	29,18 29,34	29,25	29,33 29,31	29,32	29,24 29,17	29,21	29,23 29,18	29,21	29,21
53	30,16	30,40 30,26	30,33	30,32 30,33	30,33	30,18 30,32	30,25	30,25 30,26	30,26	30,26
54	31,81	31,78 31,71	31,75	31,88 31,86	31,87	31,74 31,80	31,77	31,81 31,80	31,81	31,79
Mittel	29,86	29,97		30,02		29,91		29,92		29,91

Beim „Heißfällen" waren auch hier die Niederschläge vollständig sulfatfrei.

IV. Ausschalten des Sulfatfehlers bei der üblichen Perchlorat-Methode.

1. Bei folgender Ausführungsweise der üblichen Methode wurden in den Proben von Schwefelsaurer Kalimagnesia die höchsten Werte erhalten: Von der Lösung 12,5 *g*/250 *ccm* wurden 25 *ccm* im 250 *ccm*-Kolben mit 125 *ccm* Wasser und 2,5 *ccm* HCl (10%ig) versetzt und zum Sieden erhitzt, die $BaCl_2$-Lösung (10%ig) wurde in kleinen Anteilen durch einen engstengeligen Trichter in die stets kochende Lösung gegeben. Die Doppelbestimmungen sind in der gleichen Lösung ausgeführt, die Werte waren:

Nr. 51 %		Nr. 52 %		Nr. 53 %		Nr. 54 %	
28,16 28,15	28,16	28,91 28,86	28,89	29,99 30,06	30,03	31,20 31,48	31,34

Im Mittel = **29,61** %

2. K_2O in K_2SO_4 kann nach W. A. Davis[1]) ohne vorheriges Ausfällen der SO_4-Ionen bei genügendem Überschuß von $HClO_4$ nach der üblichen Perchlorat-Methode bestimmt werden. Da keine näheren Angaben vorlagen, wurden mit KCl- und K_2SO_4-Lösungen in bezug auf die zulässige $HClO_4$-Menge verschiedene Bestimmungen vorgenommen. Lösungen von 0,5 *g* KCl bzw. 0,5 *g* K_2SO_4 ergaben entsprechend der unten beschriebenen Arbeitsweise:

$$\left.\begin{matrix}63{,}19\,\% \\ 63{,}17\,\%\end{matrix}\right\} 63{,}18\,\% \quad \text{bzw.} \quad \left.\begin{matrix}54{,}02\,\% \\ 54{,}03\,\%\end{matrix}\right\} 54{,}03\%.$$

Die Perchloratniederschläge von K_2SO_4 waren sulfatfrei.

Die K_2O-Werte der Lösungen von 8,5 *g* $K_2SO_4 + 8{,}5$ *g* $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und von 12,5 *g* $K_2SO_4 + 8.5$ *g* $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ auf 250 *ccm* waren:

$$\left.\begin{matrix}54{,}17\,\% \\ 54{,}15\,\%\end{matrix}\right\} 54{,}16\,\% \quad \text{bzw.} \quad \left.\begin{matrix}54{,}08\,\% \\ 54{,}07\,\%\end{matrix}\right\} 54{,}08\,\%.$$

Die ersteren Niederschläge enthielten Spuren von SO_4-Ionen, die letzteren waren sulfatfrei.

Bei den Proben von Kalimagnesia wurde wie folgt verfahren: Das Filtrat von der Ausschüttelung 8,5 *g*/250 *ccm* wurde mit Wasser verdünnt, so daß 50 *ccm* 0,425 *g* Substanz entsprachen. Zugesetzt wurden 30 *ccm* $HClO_4$ (20%ig); während des Eindampfens wurde, um Krustenbildung an der Oberfläche zu vermeiden, mehrmals umgeschwenkt. Der Rückstand wurde zerrieben, mit 20 *ccm* Alkohol versetzt und wieder zerrieben. Die über dem Perchlorat stehende Lösung wurde möglichst restlos durch den Tiegel gegeben, das Perchlorat wurde nochmals fein zerrieben und wie üblich in den Tiegel gespült. Es wurden ermittelt:

Nr. 51 %	Nr. 52 %	Nr. 53 %	Nr. 54 %
28,52 / 28,39 } 28,46	29,22 / 29,08 } 29,15	30,23 / 30,30 } 30,27	31,70 / 31,64 } 31,67

Im Mittel = 29,89 %

Die Zahlen stimmen mit den Durchschnittswerten III, 3 f gut überein, die Niederschläge waren nur wenig sulfathaltig. Es muß aber ausdrücklich hervorgehoben werden, daß dieses Verfahren — ohne Ausfällen der Schwefelsäure — nicht allgemein angewendet werden kann. Bei den K_2O-Bestimmungen in 5 Rohsalzen waren in den Perchloratniederschlägen erhebliche Mengen von SO_4-Ionen vorhanden.

3. R. Fresenius und E. Hintz[2]) konnten H_2SO_4 bei Anwesenheit einer mäßigen Menge von NH_4Cl (2,5*g*/100*ccm*) „noch genügend genau" bestimmen, NaCl soll sich dem NH_4Cl praktisch gleich verhalten. Bei

[1]) Journ. of agric. science 5, Teil 1, 52 (1912); durch Jahresbericht f. Agrik.-Chem. 55, 509 (1912). — [2]) Diese Ztschrft. 35, 170 (1896).

unseren Konzentrationsverhältnissen hat der Zusatz von NH_4Cl zu geringe Werte ergeben. Dagegen wurden durch Zusatz von 10 *g* NaCl theoretische K_2O-Werte erzielt. Weitere Hinweise über die Wirkung eines Zusatzes von NaCl bei der Bestimmung der Schwefelsäure sind in der angeführten Arbeit von R. Silberberger und bei W. G. Schaposchnikoff[1]) zu finden, nach denen eine „Verunreinigung" des Bariumsulfats bei Anwesenheit von NaCl — selbst in großen Mengen — nicht eintritt. Damit ist auch eine Möglichkeit gegeben, den Sulfatfehler bei der üblichen Überchlorsäure-Methode auszuschalten.

Bei dieser Bestimmung ist lediglich Rücksicht auf die große Na-Menge zu nehmen. Beim Eindampfen des Filtrates werden 30 *ccm* $HClO_4$ zugefügt, das Eindampfen wird nur so weit wie nötig fortgesetzt und der Rückstand muß zum Lösen des $NaClO_4$ gründlich zerrieben werden.

a) 5 *g* K_2SO_4 + 5 *g* NaCl + 25 *ccm* HCl. Die $BaCl_2$-Lösung wurde durch einen engstengeligen Trichter einlaufen gelassen, zum Eindampfen wurden 20 *ccm* $HClO_4$ zugesetzt.

b) Wie a), jedoch 10 *g* NaCl, 30 *ccm* $HClO_4$.

c) Wie a), jedoch 10 *g* NH_4Cl, 30 *ccm* $HClO_4$.

a %		b %		c %	
53,84 53,87	53,86	54,08 54,14	54,11	53,32 53,26	53,29

d) Kalimagnesia. Zu 25 *ccm* der Lösung 12,5 *g*/250 *ccm* wurden im 250 *ccm*-Kolben 2,5 *g* NaCl, 10 *ccm* HCl und 125 *ccm* Wasser zugefügt. Die $BaCl_2$-Zugabe erfolgte wie bei a), zum Eindampfen wurden 30 *ccm* $HClO_4$ zugesetzt.

Nr. 51 %		Nr. 52 %		Nr. 53 %		Nr. 54 %	
28,57 28,54	28,56	29,24 29,06	29,15	30,22 30,03	30,12	31,76 31,64	31,70

Im Mittel = 29,89 %

Diese Arbeitsweise ist trotz des hohen Na-Gehaltes leicht durchzuführen. Man kann allgemein 5 *g* Substanz und 10 *g* NaCl zu 700 *ccm* verdünnen, nach dem Ausfällen der SO_4-Ionen zu 1 Liter auffüllen und 100 *ccm* des Filtrates zur K_2O-Bestimmung mit 30 *ccm* $HClO_4$ eindampfen. Der erhöhte $HClO_4$-Zusatz von 30 *ccm* ergibt bei KCl richtige Werte.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. 78, 209 (1912); durch Chem. Zentrbl. 83, I, 451 (1912).

V. Schlußbemerkungen und Folgerungen aus den Versuchen.

1. Von weiteren Untersuchungen zur Ausschaltung des Sulfatfehlers brachte das „umgekehrte Fällen" der SO_4-Ionen noch einen gewissen Erfolg. Die Lösung des Kalisalzes wird in die angesäuerte $BaCl_2$-Lösung gegeben, es ist dann nur eine Korrektur von etwa 0,15% K_2O einzusetzen. Bei diesem Ausfällen muß die Lösung des Kalisalzes stark verdünnt sein. Die günstigsten Werte sind bei folgender Konzentration erhalten worden: Im 1 Liter-Kolben wurden $BaCl_2$-Lösung und 25 *ccm* HCl mit Wasser zu 200 *ccm* verdünnt; darauf wurde das zu 500 *ccm* gelöste K_2SO_4 in kleinen Anteilen in die kochende Lösung einlaufen gelassen.

In drei Lösungen wurden Doppelbestimmungen ausgeführt, die folgende Werte ergaben:

a) 53,86 % / 53,87 % } 53,87 % b) 53,94 % / 53,87 % } 53,91 % c) 53,92 % / 53,92 % } 53,92 %

Im Mittel = 53,90 %

Unter Zurechnung einer Korrektur von 0,15% wurden in den Proben von Kalimagnesia bei einer den oben gemachten Angaben entsprechenden Verdünnung gefunden:

Nr. 51 %	Nr. 52 %	Nr. 53 %	Nr. 54 %
28,33 / 28,52 } 28,43	29,09 / 29,25 } 29,17	30,09 / 30,31 } 30,20	31,51 / 31,60 } 31,56

Im Mittel = 29,84 %

2. In verschiedenen Arbeitsvorschriften ist angegeben, daß zum Herauslösen des eingeschlossenen Kalis nach dem Fällen noch einige Zeit gekocht werden soll. Nach unseren Versuchen ist das nachträgliche Kochen zwecklos.

3. Der Sulfatfehler ist bei Schwefelsaurem Kali und Kalimagnesia besonders deutlich. Das hängt in erster Linie mit der hohen Konzentration an SO_4-Ionen und an K_2O zusammen. Ferner sind in beiden nur geringe Mengen von NaCl enthalten, in dessen Gegenwart der Fehler herabgesetzt wird. Der Fehler ist bei den Mischdüngern infolge der geringen K_2O-Konzentration und des Vorhandenseins der Nebensalze nicht wesentlich, vorausgesetzt, daß das Fällen in nicht zu konzentrierter Lösung und mit verdünnter $BaCl_2$-Lösung (10%ig) erfolgt. In selbst hergestellten Mischungen konnten nach der von mir beschriebenen Arbeitsweise[1]) entsprechende K_2O-Werte erhalten werden. Es sei ausdrücklich gesagt, daß die Konzentration der $BaCl_2$-Lösung in üblichen Grenzen oft keine merkliche Rolle spielt. Bei starker HCl-Konzentration fällt das Barium-

[1]) Diese Ztschrft. 108, 1 (1937).

sulfat grobkörnig aus, wahrscheinlich entstehen dabei andere Verbindungen als in schwach saurer Lösung und der Kaliverlust ist dabei größer. Wertvoll ist die Feststellung von M. J. van't Kruijs[1]), nach der ein $BaSO_4$-Niederschlag bei hinreichender Menge von Ca nur $CaSO_4$ als Verunreinigung enthält, alle anderen Elemente dagegen in Lösung bleiben.

Weiter konnte von uns festgestellt werden, daß H_3PO_4 den Sulfatfehler bei K_2SO_4 und Kalimagnesia erheblich vermindert. Bei einem selbst hergestellten Gemisch von K_2SO_4 und $MgSO_4$ versagte jedoch der H_3PO_4-Zusatz bei den angewendeten Konzentrationen.

4. Die beste Möglichkeit zum Ausschalten des Sulfatfehlers bei der K_2O-Bestimmung in K_2SO_4 und Kalimagnesia nach der üblichen $HClO_4$-Methode scheint bis jetzt der NaCl-Zusatz zu sein. Dabei ist zu bedenken, daß $KClO_4$ in $HClO_4$-haltigem Alkohol, wenn auch nur in geringer Menge, löslich ist. In der üblichen Ausführung der $HClO_4$-Methode besteht aber eine Kompensation von Fehlern, so daß die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenze liegen werden. Nach dem direkten Fällen von $KClO_4$ aus der Ausschüttelung der Kalisalze können die Werte hauptsächlich infolge von Temperaturunterschieden etwas schwanken, ohne daß dadurch — die weiteren Fehlermöglichkeiten eingerechnet — für eine technische Bestimmung unbrauchbare Ergebnisse erhalten werden. Das wasserlösliche, durch Ausschütteln in Lösung gehende K_2O sollte die Grundlage für die Bewertung der Kalidüngesalze sein. Damit würde auch die Unsicherheit in den Befunden beseitigt, die durch das verschiedenartige Kochen zum Lösen des Salzes entsteht.

Zusammenfassung.

1. Der Sulfatfehler bei der üblichen Überchlorsäure-Methode — Verlust an Kali durch das ausfallende Bariumsulfat — kann bei Schwefelsaurem Kali und bei Schwefelsaurer Kalimagnesia beträchtlich werden. Bei den anderen Kalidüngesalzen und den Mischdüngern sind die Fehler infolge der Zusammensetzung der Salze und der geringeren Kalikonzentration nur unbedeutend, wenn das Fällen der Schwefelsäure aus verdünnter, schwach saurer Lösung und mit nicht zu starker Bariumchloridlösung (10%ig) erfolgt.

2. Im Schwefelsauren Kali wird die Kalibestimmung ohne Ausfällen der Schwefelsäure nach der üblichen Methode allgemein durchgeführt werden können.

In einem Gemisch von Kalium- und Magnesiumsulfat wurden theoretische Kaliwerte erhalten, auch bei den vier untersuchten Proben von

[1]) Chem. Weekblad **6**, 735 (1909); durch Chem. Zentrbl. **80**, II, 1495 (1909); siehe auch diese Ztschrft. **49**, 393 (1910).

Schwefelsaurer Kalimagnesia — es lagen nur die Ausschüttelungen mit Wasser vor — stimmten die Werte mit den nach dem direkten Fällen erhaltenen Werten gut überein. Aber weitere Untersuchungen mit Rohsalzen zeigten die Unbrauchbarkeit des Verfahrens, so daß eine allgemeine Verwendung nicht möglich ist.

3. Bei der üblichen Überchlorsäure-Methode kann der Sulfatfehler durch Zusatz von Natriumchlorid ausgeschaltet werden.

Arbeitsweise: Man gibt in einen Literkolben zu der 5 *g* Substanz entsprechenden Lösung 25 *ccm* Salzsäure (10%ig), 10 *g* Natriumchlorid und verdünnt mit Wasser zu etwa 700 *ccm*. Die Schwefelsäure wird durch Bariumchloridlösung (10%ig) ausgefällt, die man in kleinen Anteilen in die kochende Lösung einfließen läßt. 100 *ccm* des Filtrates = 0,5 *g* Substanz werden mit 30 *ccm* Überchlorsäure (20%ig) wie üblich eingedampft. Das Eindampfen ist nur so weit wie nötig fortzusetzen. Der Rückstand wird wie üblich fein zerrieben.

4. Ausgeschaltet wird der Sulfatfehler auch beim direkten Fällen vom wasserlöslichen Kali als Perchlorat, wie es von W. Lepper vorgeschlagen worden ist. Es ist erwünscht, daß das Verfahren von anderer Seite an verschiedenartigen Kalisalzen besonders in bezug auf die Einwage nachgeprüft wird.

Über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Nickel im Silber.

Von

J. Fischer und Marcelle Cayard.

Aus dem Chemischen Versuchslaboratorium der Firma G. Siebert G. m. b. H., Hanau.

[Eingegangen am 21. Juli 1941.]

Feinsilber mit geringen Zusätzen an Nickel — sog. FK-(Feinkorn) Silber — findet als Werkstoff im chemischen Apparatebau[1]) in zunehmendem Maße Verwendung. Der Nickelgehalt dieser Legierung beträgt nur etwa ein zehntel Prozent, Eine schnelle qualitative und quantitative Ermittelung von Nickel im Silber dürfte aus den angegebenen Gründen von allgemeinerem Interesse sein.

Qualitativer Nachweis.

Die Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim aus ammoniakalischer Lösung nach L. Tschugaeff ist in Gegenwart von Silber möglich, erfordert jedoch bei kleinen Nickelmengen eine Probe der Legierung von etwa 100 *mg* und u. U. eine Wartezeit von mehreren Stunden bis zur Ausflockung des roten Nickeldimethylglyoxims.

[1]) K. W. Fröhlich, Chem. Fabrik 12, 30 (1939). — DRP. 708166.

Der noch empfindlichere Nachweis als vierwertiges Nickel durch Dimethylglyoximzusatz nach Oxydation mit Hypobromit[1]) verbietet sich hier durch die Schwerlöslichkeit des Silberbromids. Ersetzt man jedoch das Hypobromit durch Ammoniumpersulfat[2]), so sind Nickelgehalte des Silbers bis herab zu 0,01% mit Einwagen von nur etwa 2 *mg* in wenigen Minuten nachweisbar.

Arbeitsvorschrift.

Etwa 2 *mg* des Metalls werden in einem kleinen Reagensglas 8 × 70 *mm* in 2 Tropfen konz. Salpetersäure (D 1,42) unter Erwärmen gelöst; die Lösung wird zum Vertreiben der Stickoxyde aufgekocht. Nach Ersatz des verdampften Wassers werden ein paar Kryställchen Ammoniumpersulfat zugefügt. Die dabei meist auftretende Braunfärbung verschwindet beim Ammoniakalischmachen wieder. Zur ammoniakalischen Lösung fügt man 2 Tropfen Dimethylglyoximlösung. Eine dadurch entstehende Orangefärbung ist ein Zeichen für die Anwesenheit von Nickel. Die Intensität der Färbung gestattet leicht, die Nickelmenge annähernd zu schätzen.

Reagenzien: konz. Salpetersäure (D 1,42)
Ammoniumpersulfat zur Analyse
25%iges Ammoniak
1%ige Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol.

Erfassungsgrenze: 0,2 γ Ni neben der 10000fachen Menge Ag.

Quantitative Bestimmung.

Zur schnellen quantitativen Nickelbestimmung hat sich im vorliegenden Fall eine colorimetrische Methode auch für Reihenbestimmungen bestens bewährt. Die auf Zusatz von Formaldoxim entstehende grünstichige Braunfärbung[3]) erfüllt die für eine colorimetrische Bestimmung erforderlichen Voraussetzungen in vollem Umfang. Das Lambert-Beersche Gesetz ist innerhalb des in Frage kommenden Bereichs befriedigend erfüllt. Die zeitliche Konstanz der Färbung ist gut.

Das Formaldoxim besitzt jedoch reduzierende Eigenschaften, die ohne besondere Maßnahmen zur sofortigen Ausfällung des Silbers führen. Durch Komplexbildung mit Natriumthiosulfat in stark ammoniakalischer Lösung ist es aber möglich, die Reduktionsgeschwindigkeit so weit zu verringern, daß erst nach 20 Min. eine beginnende Trübung sich durch einen langsamen Gang des Galvanometerzeigers des Colorimeters bemerkbar macht.

Die günstigsten Reagensmengen wurden in mehreren Versuchsreihen ermittelt. Überraschenderweise tritt mit steigendem Thiosulfatzusatz ein Minimum der Reduktionsgeschwindigkeit auf. Ebenso zeigt die

[1]) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 324 (1938). — [2]) Fr. L. Hahn, Privatmitteilung an F. Feigl, siehe Anm. [1]). — [3]) G. Denigès, Compt. rend. **194**, 895 (1932); vgl. auch diese Ztschrft. **96**, 211 (1934).

Farbintensität mit steigendem Formaldoximzusatz ein Maximum, jedoch wurden diese Verhältnisse bisher nicht näher untersucht.

Arbeitsvorschrift.

Man löst 0,100 *g* Silberlegierung (entsprechend 50—300 γ Ni) im Reagensglas (18 × 180 *mm*) unter Erwärmen in 1 *ccm* Salpetersäure (1:1), erhitzt bis zum Verschwinden der Stickoxyde, spült in einen 100 *ccm*-Meßkolben über und verdünnt auf etwa 50 *ccm*. Nach Zugabe von 20 *ccm* 25%igem Ammoniak schüttelt man gut durch, fügt 2 *ccm* 25%ige Natriumthiosulfatlösung hinzu und füllt bis fast zur Marke auf. Schließlich versetzt man die Lösung mit 10 Tropfen Formaldoximreagens, füllt genau zur Marke auf und colorimetriert nach 5 Min.

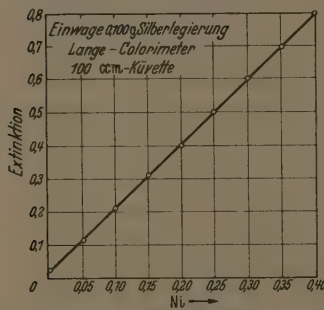


Abb. 36.
Die Extinktion von Nickelformaldoxim-Silberlösung in Abhängigkeit vom Nickelgehalt.

Für die Messungen hat sich das lichtelektrische Colorimeter von B. Lange[1]) bei Verwendung eines magnetischen Spannungsgleichhalters bestens bewährt. Es wurde mit der Grundempfindlichkeit unter Verwendung der Wärmeschutzfilter gearbeitet. Das in der Abb. 36 wiedergegebene Diagramm enthält die mit Silberlösungen bekannten Gehalts, die durch Einwägen von Feinsilber und Reinnickel hergestellt wurden, erhaltenen Meßwerte.

Zur Füllung der zweiten Küvette diente destilliertes Wasser, woraus es sich erklärt, daß die Extinktions-Konzentrationsgrade nicht durch den Koordinatenanfang hindurchgeht. Die Lage der Geraden ist u. U. in geringem Maße von der verwendeten Formaldoximlösung abhängig. Die Werte für eine bestimmte Formaldoximlösung sind jedoch zeitlich völlig konstant.

Bei Einhaltung vorstehender Arbeitsvorschrift sind die Meßwerte auf $\pm 2\%$ reproduzierbar.

Reagenzien: Salpetersäure, chem. rein, 1:1 verdünnt.
25%iges Ammoniak.
25%ige Natriumthiosulfatlosung.
Formaldoximreagens, hergestellt durch Erhitzen einer Mischung von 3 *g* Trioxymethylen, 7 *g* Hydroxylaminchlorid (z. Anal.) und 15 *g* Wasser im Wasserbad am Rückflußkühler bis zur klaren Lösung[2]).

Hanau, Juni 1941.

[1]) Chem. Fabrik **5**, 457 (1932); vgl. auch diese Ztschrft. **99**, 422 (1934). — [2]) G. Denigès, a. a. O.

Beitrag zur Frage der praktischen Bedeutung des Winklerschen Verfahrens.

Von

Vladimír Majer.

Aus der Bibliothek der technischen Hochschulen zu Prag.

[Eingegangen am 28. Mai 1941.]

Das Bestreben, die klassischen gewichtsanalytischen Methoden durch Vereinfachung oder Änderung der einzelnen Operationsphasen zu beschleunigen, bringt neue Beobachtungen, die nicht nur von praktischer Bedeutung, sondern auch theoretisch interessant sind. Nach dem von L. W. Winkler*) und seiner Schule (1) empfohlenen Verfahren wird z. B. das Glühen der Niederschläge durch das Trocknen unter genau angegebenen Bedingungen ersetzt, was in verschiedener Hinsicht (Schnelligkeit der Analyse, günstigeres Gewicht mancher Wägungsformen) gewisse Vorteile haben soll.

Die über die theoretische Berechtigung dieser Methode sich entwickelnde Diskussion zwischen dem Herrn D. Balarew (2) einerseits und den Herren E. Schulek und I. Boldizsár (3) andererseits veranlassen mich, einige Erfahrungen mit dem oben erwähnten Verfahren, die vielleicht von Interesse sein dürften, in aller Kürze mitzuteilen.

Gemeinsam mit dem Herrn J. Macek haben wir kürzlich (4) im analytischen Laboratorium des Institutes für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der tschechischen technischen Hochschule einige Versuche vorgenommen, mittels welcher wir feststellen wollten, ob sich die Winklersche Methode — und zwar das Halbmikroschnellverfahren — als ein mit einfachen Hilfsmitteln durchführbares Zentigrammverfahren für unsere Zwecke zur raschen Bestimmung von einigen Ionen (hauptsächlich $Ca^{\cdot\cdot}$, SO_4'', $Pb^{\cdot\cdot}$ und PO_4''') eignet. Dabei haben wir gleichzeitig untersucht, welche Zeit die Einübung der Methode in Anspruch nimmt und wie genau und zuverlässig die Ergebnisse in Abhängigkeit von der mikroanalytischen Erfahrung bzw. von der allgemeinen analytischen Schulung des die Analyse durchführenden Chemikers sind. Diese Fragen sind zweifellos für die Beurteilung des praktischen Wertes einer jeden Methode von größter Bedeutung.

Versuche und deren Ergebnisse.

1. Bereits am Anfang unserer Arbeit stießen wir auf Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich bei der Bestimmung von Calcium, daß die Analysenergebnisse vom Sollwert ziemlich abweichen; sie schwankten um mehr als 1% (bei der Mehrzahl der Bestimmungen um 2—4%) trotz des

*) Die Anmerkungen finden sich am Schluß der Abhandlung S. 262.

allerstrengsten Einhaltens der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen. Bei weiterer Untersuchung dieser merkwürdigen Feststellung fanden wir, daß die Größe des Analysenfehlers von der Stärke des zu trocknenden Luftstromes abhängt, der wir anfangs keine besondere Aufmerksamkeit widmeten, da Winkler ihren zahlenmäßigen Wert nirgends angibt. Man findet in seinen Vorschriften lediglich ziemlich unbestimmte Angaben wie „kräftiger Luftstrom" oder „möglichst kräftiger Luftstrom", was immerhin verschiedene Erklärungen zuläßt. Es ist ohne weiteres begreiflich, daß die Trocknung hinsichtlich der Gewichtsabnahme ein exponentiellartiges Sinken des Niederschlagsgewichtes vorstellt und daß man eben so lange den Luftstrom durchleiten muß, bis eine Gewichtskonstanz erreicht wird, d. h. bis weiter keine zeitliche Verminderung des Gewichtes mehr stattfindet. Bei der von Winkler vorgeschriebenen Trocknungszeit von zweimal je 5 Min. — die wir zur strengen Befolgung der Arbeitsvorschrift stets einhalten wollten — ergab sich die nötige Stärke des Luftstromes zu 1,2—1,3 *l*/Min. Erst unter diesen Bedingungen waren die Ergebnisse der Calciumbestimmung tadellos: sie wichen bei zehn Bestimmungen von 5—20 *mg* Ca durchschnittlich nur um 0,04 *mg* oder um 0,4% vom Sollwert ab, wie aus der Tabelle I hervorgeht.

Tabelle I.

In der Lösung vorhanden *mg* Ca	Nach Winkler gefunden *mg* Ca	Absoluter Fehler *mg*	Relativer Fehler %
4,95	4,96	+ 0,01	0,2
5,18	5,15	— 0,03	0,6
9,89	9,94	+ 0,05	0,5
	9,81	— 0,08	0,8
	9,89	0,00	0,0
14,85	14,86	+ 0,01	0,1
	14,79	— 0,06	0,4
	14,78	— 0,07	0,5
19,80	19,75	— 0,05	0,3
	19,75	— 0,05	0,3

Eine auf diese Art und Weise durchgeführte Halbmikroanalyse einer technischen Masse, die überwiegend aus $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ bestand, lieferte ebenfalls gute Ergebnisse.

Bei der Bestimmung von SO_4'' und $Pb^{\cdot\cdot}$ waren unsere Erfahrungen auch beim Einhalten der oben festgestellten nötigen Trocknungsbedingungen weniger befriedigend. Der absolute Fehler bei Bestimmungen von 5—30 *mg* SO_4'' bzw. $Pb^{\cdot\cdot}$ bewegte sich zwischen 0,02 und 0,66 *mg*, so daß

der relative Fehler 1—2%, manchmal aber auch über 3% betrug (Tabelle II und III).

Tabelle II.

In der Lösung vorhanden *mg* SO_4''	Nach Winkler gefunden *mg* SO_4''	Absoluter Fehler *mg*	Relativer Fehler %
4,96	4,91	— 0,05	1,0
	4,80	— 0,16	3,2
9,92	10,26	+ 0,34	3,4
	10,13	+ 0,21	2,1
19,84	20,02	+ 0,18	0,9
	20,12	+ 0,28	1,4

Tabelle III.

In der Lösung vorhanden *mg* $Pb^{\cdot\cdot}$	Nach Winkler gefunden *mg* $Pb^{\cdot\cdot}$	Absoluter Fehler *mg*	Relativer Fehler %
9,91	9,89	— 0,02	0,2
	10,15	+ 0,24	2,4
19,81	19,29	— 0,52	2,6
	19,75	— 0,06	0,3
29,72	29,43	— 0,29	1,0
	29,06	— 0,66	2,2

Nun entspricht zwar diese geringere Genauigkeit nicht mehr den Winklerschen Angaben, wäre aber doch für manche Fälle einer raschen technischen Orientierungsanalyse bei kleinem Schwefel- bzw. Bleigehalt noch zulässig.

Sehr schlechte Resultate erzielten wir dagegen bei der Bestimmung von Phosphat-Ion, bei der die Differenz zwischen den einzelnen Bestimmungen manchmal 10% des Wertes überstieg. Es ist allerdings merkwürdig, daß auch die ursprünglichen, von Winkler (5) im Jahre 1919 nach diesem Verfahren durchgeführten Phosphatbestimmungen in einigen Fällen viel größere Fehler aufweisen (z. B. bei 10 *mg* Niederschlag bis 8%, bei 100 *mg* bis 5% Unterschied zwischen den einzelnen Auswagen) als den allgemeinen, in seinem später erschienenen Buche (1) angeführten Forderungen entspricht. Allein in der letztgenannten Schrift sind keine Beleganalysen zu finden, mit denen wir unsere Ergebnisse vergleichen konnten.

2. Die zweite, für den Erfolg einer Methode nicht weniger bedeutsame Frage nach der erforderlichen Zeit zur Einarbeitung prüften

wir an der Calciumbestimmung, bei der wir — wie bereits oben angegeben ist — eine sehr gute Übereinstimmung mit den Winklerschen Angaben fanden. Um unsere Erfahrungen in dieser Hinsicht zusammenfassend mitzuteilen, sei nur folgendes angeführt:

Zwei junge Chemiker, Absolventen des IV. Jahrganges der chemisch-technologischen Abteilung an der technischen Hochschule bekamen die Aufgabe, mittels der Winklerschen Methode in einem Kalkstein (Einwage 20 *mg*) CaO zu bestimmen. Der erste, ein sehr guter und sorgfältiger Analytiker, führte die Analyse nach einer gründlichen Einübung des Verfahrens mit folgendem Ergebnis durch: Maximale Differenz zwischen vier Parallelbestimmungen: 0,4%; Abweichung des Durchschnittes vom Sollwert: — 0,9%; Analysenfehler bei einer Einwage von 200 *mg* und bei Verarbeitung eines aliquoten Teiles: +0,5 und +0,2%.

Sehr lehrreich sind die Ergebnisse, die der zweite Chemiker, ebenfalls ein guter Analytiker, mit dem Verfahren erzielte. Dieser hatte am Anfang seiner Arbeit überhaupt keine Erfahrungen mit dieser Methode. Nachdem ihm eine genaue Arbeitsvorschrift vorgelegt und der Arbeitsgang gezeigt worden war, führte er unter steter Aufsicht die erste Bestimmung mit vollständigem Mißerfolg, die zweite mit einem Fehler von 3,2%, die dritte mit dem Fehler von 1,7% durch. Erst seine weiteren Bestimmungen ergaben brauchbare Resultate.

Schlußfolgerungen und Diskussion.

Aus dem oben Angeführten geht klar hervor, daß die Verwendung des Analysenverfahrens für unsere Zwecke — obwohl zwischen dem Verfahren und der geläufigen gewichtsanalytischen Makrotechnik kein prinzipieller Unterschied besteht — auch bei strengstem Befolgen der Arbeitsvorschrift und in denjenigen Fällen, wo wir überhaupt brauchbare Ergebnisse erzielten, nicht unmittelbar möglich ist, da jedenfalls eine kürzere oder längere Einarbeitung auch eines geschulten Analytikers notwendig ist. Ein Zeitgewinn, den man von einer Halbmikroschnellmethode verlangen würde, bzw. eine Kostenersparung, könnte sich offenbar nur in solchen Fällen äußern, wo eine gewisse Bestimmung sehr oft durchzuführen wäre (Serienanalysen), so daß die spezielle Einarbeitung des Analytikers sich lohnen würde.

Hingegen wäre es falsch, die geringe Übereinstimmung mit den Winklerschen Angaben, die wir in einigen Fällen gefunden haben, so zu deuten, daß die Methode lediglich eine sehr beschränkte Verwendbarkeit hätte oder sogar daß sie überhaupt „nie einen Wert für die Theorie und Praxis haben wird", wie dies Balarew (2) behauptet, ohne jedoch einen experimentellen Beweis dafür zu bringen. Eine Beurteilung der praktischen Bedeutung eines Verfahrens nur vom theoretischen Standpunkt aus dürfte nicht immer zutreffend sein, wenn auch die all-

gemeine Forderung möglichst reiner Niederschläge, die der erwähnte Verfasser verteidigt, sicher als sehr berechtigt zu betrachten ist. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Arbeitsvorschrift, wenn sie auch noch so ausführlich angegeben ist, bei manchen heiklen Verfahren, die besonders von äußeren Umständen beeinflußt werden können, nie vollständig genug ist. Dies ist z. B. auch aus der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Diskussion J. Dick (6), A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja (7), L. Moser und L. v. Zombory (8) bekannt. Ein Analytiker, der mit seinem Verfahren die besten Ergebnisse erzielt, vergißt in seiner Mitteilung gewisse, scheinbar bedeutungslose, manchmal sogar äußerst schwer erfaßbare Bedingungen anzuführen, die für den Erfolg der Arbeit oft von entscheidender Bedeutung sind, die er aber selbst unbewußt einhält. In unserem Falle vermißt man z. B. die Angabe der unteren Grenze der Stromstärke der zu trocknenden Luft, ein Umstand, der für den Analytiker, der lediglich die Arbeitsvorschrift befolgt, ohne die Arbeitsweise des Autors selbst unmittelbar sehen zu können oder ohne die Möglichkeit zu haben, seine eigene Arbeitsweise nachher nachzuprüfen, anfangs Mißerfolge bedingen kann. Vom praktisch-analytischen Standpunkt aus ist allerdings die Abhängigkeit einer verläßlichen und glatten Verwendbarkeit einer Methode von derart subtilen Umständen mindestens sehr nachteilig.

Wenn nun die Herren Schulek und Boldizsár (3) auf Grund einer Reihe von Beleganalysen die Berechtigung der Winklerschen Vorschrift verteidigen, so ist auch dazu verschiedenes zu bemerken. Die genannten Verfasser zeigen z. B., daß die nach ihrer Vorschrift getrockneten Niederschläge eine Gewichtskonstanz insofern aufweisen, als sie bei weiterem Trocknen im Luftstrom oder bei einer erhöhten Temperatur von 100 bis 130° C ihr Gewicht nicht mehr ändern; wie aber das auf diese Weise erhaltene Ergebnis mit dem Sollwert übereinstimmt, wird nicht belegt. Es ist weiter zu bemerken, daß das Verfahren von Schulek und Boldizsár sich eigentlich nicht mehr mit dem ursprünglichen, von Winkler stammenden deckt. Vor allem werden die Wattefilter durch poröse Sinterglasfilter ersetzt. Dies ist zweifellos für die Methode nur vorteilhaft. Wenn aber unter diesen Umständen ein Beweis dafür gebracht wird, daß die Niederschläge nicht hygroskopisch sind, so ist dadurch noch nicht erwiesen, daß der bei der Originalausführung benutzte Wattebausch (der offenbar im Vergleiche mit dem zu filtrierenden Niederschlag — wenn es sich um die Bestimmung von kleinen Mengen handelt — ein viel größeres, zumeist auch nicht weniger oberflächenreiches Gebilde vorstellt) vor dem ersten Wägen (ohne Niederschlag) und vor dem zweiten Wägen (mit Niederschlag) auch bei möglichst gleicher Dauer des Luftdurchleitens im „leeren" und „vollen" Versuch sich ganz genau in demselben „Feuchtigkeitszustand" befindet. Daß er stark hygroskopisch ist, geben die Autoren

selbst zu. Unter diesen Umständen ist die Berechtigung ganz bestimmter empirischer Verbesserungswerte zwar selbstverständlich, es ist aber nicht ohne weiteres sicher, ob man dann dieselben Verbesserungswerte auch bei einer derart weitgehenden Änderung der Filtrationsverhältnisse verläßlich benutzen kann. Dies müßte man lediglich auf Grund von weiteren Versuchen entscheiden. Weiterhin findet man bei der Arbeitsweise von Schulek und Boldizsár andere Trocknungszeiten als bei Winkler. Statt zweimal je 5 Min. leiten die Autoren 15 Min. lang einen „kräftigen Luftstrom" durch den Niederschlag; auch da vermißt man eine nähere Angabe über die Stärke des Luftstromes. Ein sorgfältiger Analytiker überzeugt sich freilich von der Gewichtskonstanz durch nochmaliges Wiederholen der Trocknung und darauf folgendes zweites Wägen, wie die Verfasser empfehlen; bei einem Schnellverfahren wäre allerdings die Notwendigkeit einer Kontrolle der Gewichtskonstanz kaum annehmbar.

Obwohl die Schlußfolgerungen über den praktischen Wert des Winklerschen Schnellverfahrens für unsere Zwecke bei einigen Elementen etwas ungünstig ausgefallen sind, wäre es dennoch kurzsichtig, dasselbe vielleicht überhaupt abzulehnen. Möglicherweise handelt es sich da um eine viel allgemeinere und bekannte Tatsache, daß ein Chemiker, der eine neue, noch so gründlich ausgearbeitete Methode heranziehen will, oft an der Arbeitsweise gewisse kleine, manchmal kaum definierbare Änderungen durchzuführen hat, um sie sozusagen seiner individuellen Arbeitsart anzupassen. Aber auch dann, wenn die Vorprüfungen etwas mehr Zeit und Bemühung in Anspruch nehmen, oder wenn sie sogar mißlingen, hat jedes sinnreiche Verfahren für die analytische Chemie wenigstens insofern einen unbestreitbaren Wert, als es neue Ideen und Erfahrungen bringt, die unmittelbar oder auf einem Umweg früher oder später vom forschenden wie auch vom praktischen Analytiker ausgenutzt werden können.

Literatur.

1. L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Die chemische Analyse, XXIX. Stuttgart (1931).

2. D. Balarew, diese Ztschrft. **115**, 104, 109 (1938).

3. E. Schulek und I. Boldizsár, diese Ztschrft. **120**, 410 (1940).

4. Vl. Majer und J. Macek, Chem. Obzor **14**, 53 (1939).

5. L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **32**, 99 (1919).

6. J. Dick, diese Ztschrft. **83**, 105 (1931).

7. A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja, diese Ztschrft. **89**, 262 1932).

8. L. Moser und L. v. Zombory, diese Ztschrft. **81**, 95 (1930).

Über photoelektrische Fällungstitrationen.

Von

Anders Ringbom.

[Eingegangen am 21. Mai 1941.]

Allgemeine Grundlagen der Methode.

Die photometrische Analyse einer trüben Lösung erfolgt im allgemeinen in zweierlei Weise: Entweder mißt man die Intensität des zerstreuten Tyndall-Lichtes — nephelometrische Analyse — oder man bestimmt die Intensität des durchgegangenen Lichtes, d. h. die scheinbare Lichtabsorption.

Die Hauptschwierigkeit bei Analysen dieser Art bereitet wohl die schlechte Reproduzierbarkeit der kolloiddispersen Systeme. Die Zerstreuung des Lichtes ist in hohem Maße von der Teilchengröße abhängig und diese hängt wiederum von vielen verschiedenen Faktoren ab, z. B. Geschwindigkeit der Ausfällung, Temperatur, Alter des Niederschlages, Wasserstoff-Ionen-Konzentration, anwesende Neutralsalze, um einige dieser Faktoren zu erwähnen. Eine ganz geringe Änderung der Fällungsbedingungen kann demnach die Struktur der Fällung von Grund aus verändern, woraus folgt, daß eine eindeutige Beziehung zwischen der Konzentration des suspendierten Stoffes und den optischen Eigenschaften des Sols nicht leicht festzustellen ist. Die Reproduzierbarkeit kann allerdings durch den Zusatz von stabilisierenden Schutzkolloiden erhöht werden, aber auch unter diesen Versuchsbedingungen ist die erreichte Genauigkeit nur bescheiden, weshalb chemische Analysen mit Hilfe von Trübungsmessungen verhältnismäßig selten in der Praxis Verwendung finden.

Man ist aber von den Eigenschaften der Fällungen weniger abhängig, wenn man eine titrimetrische Technik benutzt, wobei nur die Veränderung der Trübung bei der Ausfällung untersucht wird. Der Äquivalenzpunkt wird dann mit dem Trübungsmaximum zusammenfallen, und man kann daher auf alle Versuche, reproduzierbare Sole herzustellen, verzichten.

Gewöhnlich muß man bei Trübungsanalysen mit Fehlern von wenigstens 2—3% rechnen, und diese Fehlerbreite ist nicht durch die Mangelhaftigkeit der photometrischen Apparatur bedingt, sondern ist auf die soeben berührten Schwierigkeiten mehr chemischer Art zurückzuführen. Geht man aber zu der oben angedeuteten titrimetrischen Technik über, so scheint es, als hätte man eine bessere Möglichkeit zur Ausnutzung der Empfindlichkeit eines guten Photometers. Besonders dürften die lichtelektrischen Photometer, die sich in der letzten Zeit einer immer größeren Beliebtheit erfreuen, für Fällungstitrationen dieser Art geeignet sein. Es leuchtet auch ein, daß eine genaue photoelektrische Indizierung des

Äquivalenzpunktes einer Fällungstitration neue Ausblicke für den Analytiker eröffnen würde. Er könnte photometrische Fällungstitrationen verwenden, und zwar nicht nur um mehr oder weniger grobe nephelometrische und absorptiometrische Methoden zu verfeinern, sondern auch um mühsame gewichtsanalytische Methoden durch bequemere und schnellere Verfahren zu ersetzen. Alle die Zeit beanspruchenden Operationen einer gravimetrischen Analyse — Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen — könnten vermieden werden, die Bestimmung wäre mit der Zufuhr der äquivalenten Menge des Fällungsmittels schon beendet.

In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, daß einzelne Versuche, den Endpunkt einer Fällungstitration auf subjektiv-nephelometrischem Wege zu bestimmen, schon seit langem in der Literatur beschrieben worden sind. Wenn auch die Methoden meistens ziemlich ungenau sind, so ist jedoch in Einzelfällen eine bemerkenswerte Genauigkeit erreicht worden. Die alte Methode von Gay-Lussac, Silber mit Natriumchlorid auszufällen, gründet sich zum Beispiel auf eine Trübungsbestimmung mit dem Auge, und obwohl die Methode etwas umständlich ist, gehört sie zu den genauesten Methoden der analytischen Chemie.

Im vorliegenden Aufsatz sollen die visuellen nephelometrischen Titrationen jedoch nicht behandelt werden, wir beschränken uns vielmehr auf die Anwendung der photoelektrischen Methodik bei Fällungstitrationen. Von früheren Arbeiten über photoelektrische Fällungstitrationen seien erwähnt Veröffentlichungen von Sh. Hirano[1]), A. del Campo, F. Burriel und L. G. Escolar[2]), L. D. Goodhue[3]) und R. Goto[4]).

Um die Möglichkeiten einer neuen analytischen Methode erfolgreich ausnutzen zu können, muß man die allgemeinen Gesetze kennen, die ihre Leistungsfähigkeit bestimmen. Im Anschluß an einige frühere Aufsätze über colorimetrische und acidimetrische Titrationen[5]) auf photoelektrischem Wege seien im folgenden die theoretischen Grundlagen der photoelektrischen Fällungstitrationen näher erörtert, denn die bisher erschienenen Arbeiten scheinen lediglich einzelne Versuche zu beschreiben, ohne auf die allgemeinen Prinzipien einzugehen, und es ist kaum berechtigt, aus den Analysenfehlern einiger Einzelversuche Schlüsse hinsichtlich der allgemeinen Anwendbarkeit einer Methode zu ziehen.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 122 (1937); **112**, 359, 438 (1938); Journ. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 598 B (1935); **41**, 266 B (1938); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 135 (1937); **109**, II, 3956 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **116**, 142 (1939). An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 829 (1937); **35**,41 (1938/39); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1049 (1937); **111**, II, 3229 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 52 (1938). — [4]) Mitt. med. Akad. Kioto **26**, 1044 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 1331 (1940). — [5]) A. Ringbom, diese Ztschrft. **115**, 332 (1939); A. Ringbom und F. Sundman, diese Ztschrft. **115**, 402 (1939), **116**, 104 (1939).

Wir nehmen zunächst an, daß bei der Ausfällung die Intensität des durchgelassenen Lichts gemessen wird und daß der entstandene Niederschlag sehr schwer löslich ist. Folgt das durchgelassene Licht dem Gesetz von Lambert-Beer, so wird bei der Ausfällung die Extinktion geradlinig ansteigen (wenn die Volumenzunahme vernachlässigt wird). Wir erhalten eine Fällungskurve, deren Verlauf in Abb. 37 dargestellt ist; der Knickpunkt der Kurve gibt den Äquivalenzpunkt an.

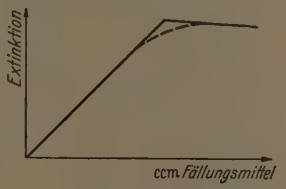


Abb. 37.

Nun wollen wir zunächst die folgende Frage aufwerfen: Ist es möglich, die erreichbare Genauigkeit und den optimalen Extinktionswert am Endpunkt einer photoelektrischen Fällungstitration im voraus festzustellen, unabhängig von der Natur des Fällungsvorgangs?

Eine einfache Überlegung ergibt, daß diese Frage zu bejahen ist unter der Voraussetzung, daß die Ausfällung wirklich der Kurve in Abb. 37 folgt und daß die Empfindlichkeit des verwendeten Apparats bekannt ist. Die Frage soll unten etwas erläutert werden.

Nach der Gleichung von Lambert-Beer ist

$$\varepsilon \, s \, c = \log \frac{I_0}{I} = E$$

(ε = Extinktionskoeffizient, s = Schichtdicke, c = Konzentration des trübenden Stoffes, I_0 = Intensität des eingestrahlten Lichtes, I = Intensität des durchgelassenen Lichtes, E = Extinktion).

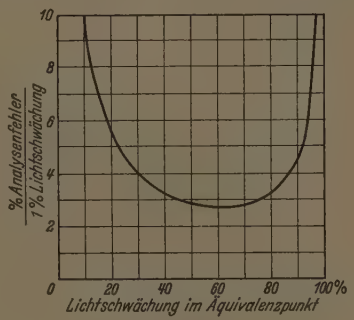


Abb. 38.

Durch Differentiieren erhält man den Ausdruck:

$$\frac{\%\ \text{Analysenfehler}}{1\%\ \text{Lichtdurchlässigkeit}} = \frac{\frac{dc}{c}\,100}{d\,I} = -\frac{43{,}4}{I\,E},$$

wobei die prozentische Lichtdurchlässigkeit als Maßstab der Lichtintensität dient.

In der Abb. 38 ist die obige Gleichung graphisch dargestellt. Da das Meßinstrument des von uns benutzten Photometers die prozentische Lichtabsorption direkt angibt, so ist als Abszisse nicht I, sondern 100 — I genommen. Es ist in unserem Falle jedoch nicht ganz korrekt, von prozentischer Lichtabsorption zu sprechen, weil es sich eigentlich um eine aus Beugung, Brechung, Reflexion und Absorption zusammengesetzte Lichtschwächung handelt.

Es geht aus der Kurve hervor, daß der Fehler sein Minimum erreicht, wenn im Äquivalenzpunkt die Lichtschwächung 63,2% beträgt (was einer Extinktion in natürlich-logarithmischem Maß gleich eins entspricht). Der kleinste Analysenfehler ist 2,7% je 1% Lichtschwächung. Wegen der Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität entspricht 1% Lichtabsorption bei unverändertem Widerstand im Stromkreis immer einer bestimmten Anzahl gleich großer Skalenteile eines photoelektrischen Instruments, unabhängig vom Absolutwert der Lichtabsorption. Man kann mit anderen Worten die erreichbare Genauigkeit eines Photometers in $\pm$% Lichtabsorption ausdrücken und mit Hilfe der Abb. 38 (S. 265) folglich auch die erreichbare Analysengenauigkeit in $\pm$% relativem Analysenfehler feststellen. Ist ein Photometer z. B. für Differenzen in der Lichtabsorption gleich $\pm 0{,}1$% empfindlich, so kann theoretisch eine Fehlergrenze von etwa $\pm 0{,}3$% erreicht werden.

Es geht aus der Kurve der Abb. 38 (S. 265) weiter hervor, daß bei photometrischen Fällungstitrationen die Versuchsbedingungen so zu wählen sind, daß im Äquivalenzpunkt die Lichtschwächung zwischen etwa 40 und 80% liegt. Außerhalb dieses Bereiches nimmt die Genauigkeit sehr schnell ab.

Die meßtechnische Genauigkeit ist aber nur eine Seite des vorliegenden Problems, die Ergebnisse sind ja auch von anderen Faktoren mehr chemischer Art abhängig. Von besonderer Bedeutung ist die Frage, wie vollständig die Ausfällung in der Nähe des Äquivalenzpunktes verläuft. Die Antwort ist abhängig teils von der Gleichgewichtslage der Reaktion, teils von der Reaktionsgeschwindigkeit. Der erstgenannte Faktor soll zunächst besprochen werden.

Die photometrische Fällungskurve hat die in der Abb. 37 (S. 265) dargestellte Form nur unter der Voraussetzung, daß das gebildete Salz sehr schwer löslich ist. Ist das nicht der Fall, so entsteht kein Knick im Äquivalenzpunkt, vielmehr wird die Kurve mehr oder weniger abgerundet, wie die gestrichelte Kurve der Abb. 37 andeutet. Die theoretische Krümmung bei der Ausfällung eines binären Salzes kann man aus der folgenden Gleichung berechnen:

$$y = \frac{a + x}{2} - \sqrt{\frac{(a - x)^2}{4} + L}$$

(y = Mole ausgefälltes Salz je Liter, x = Mole Fällungsmittel je Liter, L = Löslichkeitsprodukt, a = Anfangskonzentration des Salzes in Mol/l).

Die Extinktion ist natürlich y proportional. Im Äquivalenzpunkt ist die in Lösung verbliebene Menge $= \sqrt{L}$ Mol/l. Ist z. B. $L = 10^{-10}$ und wünscht man den von unvollständiger Ausfällung herrührenden Fehler unter $\pm 0{,}1$% zu halten, so ergibt eine einfache Rechnung, daß man in Konzentrationen über 0,01 m arbeiten muß.

Jedoch muß man damit rechnen, daß die Fällungsreaktion nicht momentan stattfindet; die Bildung von neuen Krystallkeimen sowie ein etwaiger Zuwachs vorhandener Krystalle beanspruchen eine gewisse Zeit.

Die Kinetik der Phasenbildung ist in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Die Verhältnisse sind indessen recht verwickelt und eine rechnerische Erfassung der Ausfällungserscheinungen ist nur in beschränktem Maße möglich. Die Geschwindigkeit der Bildung eines Niederschlages scheint hauptsächlich von der sogenannten Keimbildungshäufigkeit bestimmt zu sein, und diese Größe hängt vor allem vom Grade der Übersättigung ab. Deshalb muß bei einer photometrischen Fällungstitration die Löslichkeit des Niederschlages nicht nur so klein sein, daß die in einem Tropfen des Fällungsmittels gelöste Substanzmenge theoretisch gerade ausfallen kann, sie muß vielmehr noch kleiner sein. Und weil eine erfolgreiche Titrationsmethodik eine beinahe augenblickliche Reaktion voraussetzt, so darf die Differenz zwischen der Löslichkeit und der aus den Konzentrationsverhältnissen berechneten maximal zulässigen Löslichkeit nicht allzu klein sein. Um die Löslichkeit genügend herabzudrücken, muß man gewöhnlich organische Lösungsmittel — vorzugsweise Alkohol oder Aceton — hinzufügen. Eine niedrige Löslichkeit wirkt außerdem auch in der Richtung eines hohen Dispersitätsgrades, was vorteilhaft für die Analyse ist.

Weiter wollen wir die photometrischen Fällungstitrationen vom kolloidchemischen Standpunkt aus etwas näher betrachten. Die Annahme, daß die Fällungskurve den in Abb. 37 (S. 265) dargestellten Verlauf hat, setzt voraus, daß die — vorwiegend von der Teilchengröße bedingten — optischen Eigenschaften der Fällung während der Titration unverändert bleiben. Bekanntlich ändert sich aber in Wirklichkeit der Charakter eines Niederschlages leicht während der Ausfällung. In der Nähe des Äquivalenzpunktes kann eine Neutralisation der elektrischen Ladung der Mizellen stattfinden, was eine Änderung des Dispersitätsgrades zur Folge hat. Ein Sol flockt aus, und kleine Mengen Fällungsmittel werden folglich eine durchgreifende Veränderung des optischen Verhaltens der Lösung bewirken.

Auf die erwähnte Erscheinung gründet sich die in der Literatur bisweilen vorgeschlagene Methode, den Endpunkt einer Fällungstitration festzustellen durch die Beobachtung des Augenblicks, wo die Flockung stattfindet. Auf lichtelektrischem Wege ist es möglich, diesen Flockungs- oder sogenannten Klarpunkt mit großer Genauigkeit festzustellen, der Methode haften aber auch gewisse Nachteile an. Der Klarpunkt fällt nicht immer exakt mit dem Äquivalenzpunkt zusammen, wozu noch kommt, daß anwesende Elektrolyte einen Einfluß auf die Koagulation ausüben. Das Gesagte bedeutet, daß in der Praxis leicht Schwierigkeiten wegen des Fremdsalzeinflusses entstehen, auch wenn es möglich wäre, in reinen

Lösungen den Klarpunkt mit großer Genauigkeit festzustellen. Es scheint uns deshalb, als wäre es, ungeachtet der Vorzüge der Flockungsmethode in Einzelfällen, vom allgemein-analytischen Standpunkt aus vorteilhafter, den Dispersitätsgrad während der Titration möglichst konstant zu halten, d. h. eine Kurve des in der Abb. 37 (S. 265) dargestellten geradlinigen Charakters anzustreben. Dieses Ziel wird in der Praxis durch Zugabe von geeigneten Schutzkolloiden erreicht. Nur muß man dabei in verhältnismäßig verdünnter Lösung arbeiten.

Der Zusammenhang zwischen Teilchengröße und optischen Eigenschaften einer Fällung ist bei photometrischen Fällungstitrationen von besonderer Bedeutung. Mißt man die Intensität des Tyndall-Lichtes bei variierendem Teilchenradius, so erhält man bekanntlich eine Kurve der in der Abb. 39 wiedergegebenen Form. Zunächst wächst die Lichtintensität mit zunehmendem Partikeldurchmesser — innerhalb dieses Bereiches ist das bekannte Gesetz von Rayleigh gültig. Bei einem bestimmten Durchmesser erreicht die Lichtintensität ihr Maximum, um dann wieder allmählich abzunehmen. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Wellenlänge des Lichtes nach rechts. Bestimmt man die Intensität des durchgegangenen Lichtes, so werden die Verhältnisse beinahe analog, aber die maximale Lichtschwächung tritt später, d. h. bei größerer Teilchengröße auf. Nach Untersuchungen von A. W. Owe[1]) erreicht z. B. die Intensität des von einem Bariumsulfat-Sol zerstreuten Lichtes ihr Maximum, wenn der Durchmesser etwa 0,2 μ beträgt, während das durchgegangene Licht am stärksten abgeschwächt wird bei einem Durchmesser von mehreren tausendstel Millimetern (μ). In der Praxis ist die Dispersität der bei einer photometrischen Fällungstitration entstandenen Fällung gewöhnlich so groß, daß die Lichtschwächung mit steigendem Partikeldurchmesser zunimmt. Eine Ausflockung ist demzufolge bei plötzlichem Ansteigen der Extinktion zu erkennen.

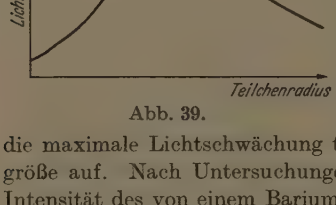


Abb. 39.

Im allgemeinen ist es bei photometrischen Fällungstitrationen vorteilhaft, den Niederschlag in möglichst feindisperser Form zu halten, weil dann eine für die zeitliche Konstanz der Ausschläge lästige Sedimentation vermieden wird. Auch die sogenannte Strömungsdoppelbrechung der Krystalle kann übrigens beim Umrühren einer Suspension einen variierenden Ausschlag bewirken, und diese störende Variation ist bei großer Teilchengröße besonders hervortretend.

Außer den beiden bisher besprochenen Ausfällungsmethoden — Ti-

[1]) Kolloid-Ztschrft. **32**, 73 (1923).

tration bei unveränderter Teilchengröße und Bestimmung des Flockungspunktes — wäre noch ein drittes Verfahren denkbar. Man könnte die Ausfällung in zwei Stufen zerlegen: Zunächst würde die Hauptmenge der Substanz in grober, filtrierbarer Form abgeschieden, dann würde im Filtrat — oder in einem aliquoten Teil desselben — die Ausfällung beendet. Theoretisch könnte man in dieser Weise eine sehr große Genauigkeit erzielen. Nehmen wir z. B. an, daß man in der ersten Stufe 98% eines Stoffes ausfällte und daß dann die Ausfällung im Filtrat beendet würde. Arbeitet man bei der späteren Titration entweder mit Küvetten sehr großer Schichtdicke oder unter Versuchsbedingungen, die einen hohen Extinktionskoeffizienten begünstigen (was z. B. durch Regelung des Gehaltes an Schutzkolloiden, Alkohol usw. geschieht), so dürfte man auch in verhältnismäßig verdünnter Lösung eine Genauigkeit entsprechend weniger als 1% Fehler erreichen. Das würde schon einer relativen Genauigkeit von $\pm$ 0,02% der ursprünglichen Substanzmenge entsprechen.

Für die Mehrzahl der Ausfällungen ist jedoch die obige Überlegung ohne Wert, weil es — besonders bei höheren Konzentrationen — sehr schwer ist, grobe Niederschläge in reinem Zustand zu erhalten. Auch sei hier daran erinnert, daß man bei einer Fällungstitration jene Fehlerkompensation, welche die Ergebnisse gravimetrischer Bestimmungen gewöhnlich verbessert, nicht erwarten kann.

In diesem Zusammenhang sei auch die Frage berührt, in welchem Maße eine kolloidale Fällung hohen Dispersitätsgrades verunreinigt ist. Es könnte vielleicht scheinen, als wäre eine hochdisperse Fällung wegen ihrer großen Oberfläche mit Fremdstoffen sehr stark verunreinigt. Jedoch ist zu beachten, daß Okklusionsphänomene, d. h. bei dem Krystallzuwachs entstehende Einschließungen, in einer feinen Fällung in weit geringerem Umfang auftreten als in einer gröberen. Nahe dem Äquivalenzpunkt ist im allgemeinen die Ladung der Teilchen — oder anders ausgedrückt das elektrokinetische Potential — und folglich auch die Adsorptionskraft nur klein. Für den Fall, daß das Adsorptionsgleichgewicht sich schnell einstellt, ist eine nach der Zufuhr der äquivalenten Menge des Fällungsmittels erhaltene sehr feine Fällung wahrscheinlich erheblich reiner als ein grober, filtrierbarer und für gravimetrische Bestimmungen geeigneter Niederschlag. Beachtet man, daß nähere Untersuchungen über die exakte Zusammensetzung der in der Gewichtsanalyse gebrauchten Niederschläge erwiesen haben, daß ihre Reinheit im allgemeinen viel zu wünschen übrig läßt, so scheint es nicht ganz ausgeschlossen, daß in Zukunft die photometrischen Fällungstitrationen die gravimetrischen Methoden übertreffen werden nicht nur in bezug auf Schnelligkeit, sondern auch in bezug auf Genauigkeit.

Es mag hervorgehoben werden, daß bei den obigen Überlegungen von dem Verhalten krystallinischer Fällungen ausgegangen worden ist. Ein

amorpher Niederschlag stöchiometrischer Zusammensetzung ist aus bekannten Gründen viel schwieriger zu erhalten.

Unter Berücksichtigung dieser Darlegungen ist es leicht, die optimalen Versuchsbedingungen einer photometrischen Fällungstitration näher zu formulieren. Beschränken wir uns auf die erstbeschriebene Analysentechnik — Titration bei unveränderter Partikelgröße — so würden diese Bedingungen etwa wie folgt lauten:

1. Die Konzentration der Versuchslösung muß einerseits so hoch sein, daß 1 Tropfen des Fällungsmittels eine momentane Ausfällung bewirkt, andererseits muß sie so niedrig sein, daß der Niederschlag während der ganzen Titration in kolloidalem Zustand bleibt. Eine gleichzeitige Erfüllung beider Forderungen ist nicht immer möglich; man kann aber die obere Grenze durch die Zufuhr von organischen Lösungsmitteln herabsetzen und die untere Grenze wiederum mittels Zusatzes geeigneter Schutzkolloide erhöhen. Eine möglichst feindisperse Fällung ist anzustreben.

2. Die Konzentration des Fällungsmittels ist so zu wählen, daß 1 Tropfen soeben der Meßgenauigkeit des verwendeten Instruments entspricht[1]).

3. Die Schichtdicke soll so groß sein, daß bei der verwendeten Konzentration die prozentische Lichtschwächung im Äquivalenzpunkt etwa zwischen 40 und 80% liegt.

Die photometrische Ausfällung von Bariumsulfat.

Um festzustellen, wie weit die obigen Überlegungen in der Praxis Verwendung finden können, wurden experimentelle Untersuchungen über verschiedene Ausfällungen ausgeführt. Hier soll jedoch nur über die bei der Ausfällung von Bariumsulfat gewonnenen Erfahrungen berichtet werden.

Die Versuche wurden mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach B. Lange[2]) ausgeführt. Für orientierende Untersuchungen wurde die prozentische „Absorption" des Lichtes in üblicher Weise bestimmt, bei genaueren Versuchen brachten wir die mit der Versuchslösung gefüllte Küvette nach rechts, stellten die Galvanometerwiderstände auf Höchstempfindlichkeit ein und beobachteten die Änderung des Ausschlages während des Verlaufs der Titration. Wurde die Grenze des Meßbereiches

[1]) Das von uns benutzte Photometer war z. B. für eine Änderung von etwa $\pm$ 0,1% Lichtabsorption empfindlich, was nach der Abb. 38 (S. 265) im Absorptionsoptimum einem Analysenfehler von $\pm$ 0,3% entspricht. 1 Tropfen soll deshalb nahe dem Äquivalenzpunkt diesem Fehler entsprechen. Rechnen wir mit einem Tropfenvolumen von 0,03 *ccm*, so soll die Konzentration des Fällungsmittels so gewählt werden, daß der Verbrauch etwa 10 *ccm* beträgt. — [2]) Siehe Maximiliane Bendig und H. Hirschmüller, diese Ztschrft. **92**, 1 (1933).

erreicht, so war die Galvanometernadel mit Hilfe der Trommelblende der linken Seite zur Null-Lage zurückzubringen. Die Höchstempfindlichkeit des Instrumentes war 9,0 Skalenteile je 1% Lichtabsorption (klare 5 Watt-Lampe, Akkumulatorstrom, keine Lichtfilter).

Anfangs wurde geprüft, ob eine direkte Ausfällung von Bariumsulfat ohne irgendeinen Zusatz möglich war. Die Versuche erwiesen, daß in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine momentane Fällung nicht stattfand, wenn man in verdünnter Lösung arbeitete. In höheren Konzentrationen war die Lichtschwächung wiederum sehr groß, was eine überaus kleine Schichtdicke erfordern würde; die Struktur des Niederschlages änderte sich außerdem mit der Zeit. Im Äquivalenzpunkt war die Fällung grobkörnig und ein zeitlich konstanter Ausschlag konnte nicht erhalten werden. Hierzu kommt noch, daß der grobe Niederschlag beträchtlich verunreinigt war.

Um die Löslichkeit des Niederschlages herabzusetzen, wurde bei den folgenden Versuchen Alkohol bzw. Aceton zugeführt. Der Einfluß des Alkohols auf die Lichtschwächung geht am besten aus Abb. 40 hervor. Die maximale Trübung tritt bei einem Alkoholgehalt von etwa 15% auf. Der Verlauf der Kurve hat seinen Grund in dem früher behandelten Zusammenhang zwischen Korngröße und Lichtschwächung (vgl. Abbildung 39, S. 268). Der Dispersitätsgrad wächst mit zunehmendem Alkoholgehalt sehr stark, mit bloßem Auge können keine einzelnen Teilchen beobachtet werden, wenn der Alkoholgehalt über etwa 40% liegt.

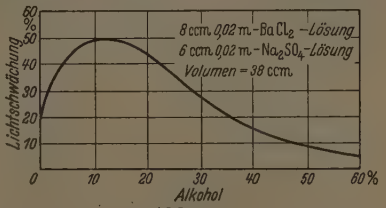


Abb. 40.

Das Verhalten einer Bariumsulfatfällung in Aceton-Wasserlösung ist in großen Zügen dem oben beschriebenen analog.

Die Struktur der Fällung ist in hohem Grade davon abhängig, wie schnell und in welcher Reihenfolge die Reagenzien zugeführt werden. D. Balarew[1]) hat schon früher die Beobachtung gemacht, daß der entstandene Niederschlag sehr feinkörnig ist, wenn man eine etwa 0,2 m-Bariumchloridlösung mit einer Ammoniumsulfatlösung derselben Stärke versetzt, während bei der Ausfällung in umgekehrter Richtung ein grober Niederschlag entsteht. In Alkohol-Wasser-Gemischen treten dieselben Erscheinungen in noch deutlicherer Weise hervor. Führt man einer etwa 0,1 m-Bariumchloridlösung das doppelte Volumen Alkohol und danach Natriumsulfat zu, so entsteht eine kolloidale Fällung, die im Äquivalenzpunkt koaguliert. Geht man wiederum von einer Natriumsulfatlösung aus,

[1]) Diese Ztschrft. **102**, 241, 243 (1935).

so wird der bei Zufuhr von Bariumchlorid erhaltene Niederschlag bald grobflockig; bei einem Überschuß an Barium-Ionen erfolgt aber eine Peptisation des Niederschlages. In verdünnteren Lösungen kann man dagegen bei einem Überschuß sowohl an Barium-Ionen als auch an Sulfat-Ionen eine feinverteilte kolloidale Fällung erhalten.

Die beschriebenen Phänomene können bei Kenntnis des elektrokinetischen Potentials des Bariumsulfats erklärt werden. A. Gyemant[1]) hat aus kataphoretischen Messungen dieses Potential bestimmt und dabei die in Abb. 41 dargestellte Abhängigkeit vom Barium- bzw. Sulfatüberschuß gefunden. Bekanntlich ist ein bestimmter Wert des elektrokinetischen Potentials eine notwendige Voraussetzung für das Entstehen einer kolloidalen Lösung. Das hohe Potential bei einem Überschuß an Barium-Ionen wird deshalb den Übergang der positiven Teilchen in den kolloidalen Zustand begünstigen. Bei einem Sulfatüberschuß ist wegen des kleinen ζ-Potentials das Entstehen einer kolloidalen Lösung nur möglich, wenn das Sol und die anwesenden Elektrolyte in sehr niedriger Konzentration vorhanden sind.

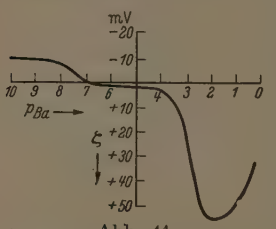


Abb. 41.
Elektrokinetisches Potential von Bariumsulfat nach Gyemant.

Gyemant hat seine Untersuchungen in wäßrigen Lösungen ausgeführt. Selbstverständlich verläuft die Kurve in Alkoholmischungen etwas anders — die Löslichkeit des Bariumsulfats ist z. B. eine viel kleinere —, aber aus unseren Versuchen kann man doch schließen, daß eine weitgehende Analogie vorhanden sein muß.

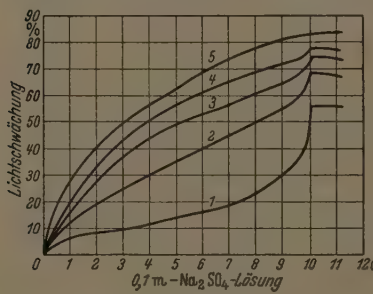


Abb. 42.

1. 10 *ccm* 0,1 m-$BaCl_2$-Lösung + 25 *ccm* Alkohol + 5 *ccm* Glycerin.
2. 10 *ccm* 0,1 m-$BaCl_2$-Lösung + 25 *ccm* Alkohol + 5 *ccm* Glycerin + 2 *ccm* m-NaCl-Lösung.
3. 10 *ccm* 0,1 m-$BaCl_2$-Lösung + 25 *ccm* Alkohol + 5 *ccm* Glycerin + 0,25 *ccm* m-Salzsäure.
4. 10 *ccm* 0,1 m-$BaCl_2$-Lösung + 25 *ccm* Alkohol + 5 *ccm* Glycerin + 1 *ccm* m-$MgCl_2$-Lösung.
5. 10 *ccm* 0,1 m-$BaCl_2$-Lösung + 25 *ccm* Alkohol + 5 *ccm* Glycerin + 1 *ccm* m-$FeCl_3$-Lösung + 0,25 *ccm* m-Salzsäure.

Aus der Kurve geht weiter hervor, daß bei der titrimetrischen Ausfällung von Barium mit Sulfat eine Koagulation in der Nähe des Äquivalenzpunktes zu erwarten ist. Bei großem Alkoholgehalt und in verhältnismäßig hoher Konzentration wird die Flockung eine starke Erhöhung der Trübung bewirken. Die Kurve 1 der Abb. 42 gibt ein anschauliches Bild dieser Erscheinung.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **103**, 260 (1923).

Wie ersichtlich, ist es möglich, aus dem Sprung der Kurve den Äquivalenzpunkt zu bestimmen. Abb. 43 gibt die Ausschlagsänderungen in der Nähe des Äquivalenzpunktes in vergrößertem Maßstab bei höchster Galvanometerempfindlichkeit wieder. Der Analytiker wird sich wohl fragen, welcher Punkt dem Äquivalenzpunkt entspricht. Der Wendepunkt liegt etwas vor dem Äquivalenzpunkt, das Maximum etwas hinter dem Äquivalenzpunkt. Am besten stimmt der Schnittpunkt der in der Abb. 43 gezeichneten Geraden mit dem Äquivalenzpunkt überein. Zu bemerken ist aber, daß die Ausschläge natürlich sehr instabil sind, weil die Koagulation sich mit der Zeit ändert; in dem beschriebenen Versuch erfolgten die Ablesungen ½ Min. nach der Reagenszufuhr.

Die Kurven 2—5 der Abb. 42 (S. 272) zeigen den Einfluß verschiedener Zusätze auf den Verlauf der Titration. Man sieht, daß ein Salzgehalt und besonders ein Säuregehalt die Trübung der Lösung erhöht und den Sprung im Äquivalenzpunkt vermindert, was selbstverständlich auf der Bildung eines gröberen Niederschlages beruht. Arbeitet man in reinen Lösungen ohne irgendeinen Zusatz von Elektrolyten, so sind die Fehler etwa 0,3—0,6%, bei Anwesenheit von Salzen werden sie etwas größer. EisenIII-salze unterdrücken fast ganz den Sprung im Äquivalenzpunkt, wie aus der Kurve 5 der Abb. 42 (S. 272) hervorgeht. EisenII-salze stören dagegen weniger, die Fällungskurve hat beinahe denselben Verlauf wie die Kurve 3 in Gegenwart von Magnesiumchlorid.

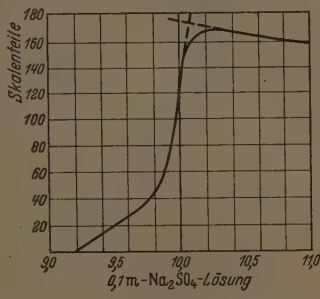


Abb. 43.

Die Salzkonzentration hatte in den angeführten Versuchen etwa dieselbe Molarität wie die Barium-Ionen-Konzentration, die Salzsäurekonzentration der Kurve 3 betrug aber nur ein Viertel dieses Wertes. Die Struktur der Fällung scheint für eine Änderung im Säuregehalt sehr empfindlich zu sein.

In allen Versuchen wurden 10% Glycerin zugegeben. Hierdurch wird der kolloidale Zustand am Beginn der Titration begünstigt und der Sprung im Endpunkt der Titration erhöht.

Auch mit Acetonmischungen sind Versuche obiger Art ausgeführt worden. Die hierbei erhaltenen Kurven verliefen beinahe in derselben Weise, nur war die anfängliche Lichtschwächung etwas größer als bei den Alkoholmischungen.

Das Ziel der folgenden Versuche war, den Einfluß von Schutzkolloiden näher zu untersuchen. Wünscht man nämlich eine Fällungskurve des in

Abb. 37 (S. 265) gezeichneten geradlinigen Charakters zu erhalten, so muß man, wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben worden ist, der Lösung irgendein Schutzkolloid zuführen. Wir haben für diesen Zweck Gelatine, Gummi arabicum und Agar-Agar geprüft. Es scheint, als wäre Gummi arabicum das am besten geeignete; seine Schutzwirkung ist groß und es kann als Lösung verhältnismäßig lange aufbewahrt werden. Ein Nachteil ist jedoch die geringe Löslichkeit in Alkohol und Aceton. Gummi arabicum fällt aus, wenn der Alkoholgehalt größer als etwa 35% ist. Das benutzte Produkt enthielt 0,11% SO_3, so daß dieser Gehalt unter Berücksichtigung der verwendeten Mengen Schutzkolloid im allgemeinen einem relativen Fehler von weniger als 0,1% entspricht. Eine Korrektur braucht demnach nur bei besonders genauen Analysen angebracht zu werden.

In der Abb. 44 ist eine Titration bei Anwesenheit von Gummi arabicum dargestellt. Die Extinktion steigt zwar nicht ganz exakt, jedoch beinahe geradlinig an. Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz können auf wechselnder Struktur und Polydispersität der Fällung beruhen. Übrigens ist zu bemerken, daß die Volumenzunahme während der Titration nicht beachtet worden ist, da das Volumen des Fällungsmittels direkt als Abszisse eingetragen ist. Wird Bariumchloridlösung mit Natriumsulfatlösung titriert, so sind die Galvanometerausschläge vor dem Äquivalenzpunkt zeitlich sehr konstant. Nach erreichtem Äquivalenzpunkt ist aber unter den gewählten Versuchsbedingungen eine zwar nur geringe, jedoch deutliche Neigung zur Abnahme mit der Zeit zu beobachten. Es ist im allgemeinen vorteilhafter, Barium mit Sulfat zu titrieren als umgekehrt. Das Maximum der Lichtschwächung tritt nämlich in jenem Falle deutlicher hervor als in diesem, weil der Sulfatüberschuß eine schwache Herabsetzung der Lichtabsorption bewirkt, während bei Titration des Sulfats keine abnehmende Tendenz der Ausschläge bei einem Bariumüberschuß zu bemerken ist.

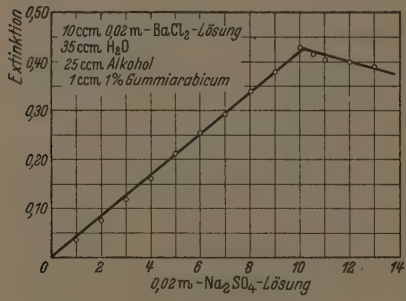


Abb. 44.

Um eine photoelektrische Fällungstitration einerseits genau, andererseits schnell und bequem auszuführen, ist die experimentelle Technik von besonderer Bedeutung. Als am geeignetsten hat es sich erwiesen, tropfenweise zu titrieren und nach jedem Tropfen den Ausschlag zu beobachten. Man kann zum Beispiel den Ausschlag ablesen in demselben Augenblick, in dem ein neuer Tropfen von der Bürettenspitze abfällt. Mit einer ge-

wissen Übung ist es möglich, eine Lösung ganz unbekannten Gehalts mit einer Tropfgeschwindigkeit, die einen Zeitraum von etwa 4—5 Sek. zwischen den einzelnen Tropfen ergibt, zu titrieren. Kennt man im voraus annähernd den Verbrauch an Fällungsmittel, so bevorzugt man jedoch eine ziemlich langsame Titration in der Nähe des Äquivalenzpunktes.

Man kann entweder manuell oder mechanisch rühren. Zum manuellen Rühren haben wir einen ganz dünnen Glasstab benutzt (Durchmesser 1—1,5 *mm*); gewöhnlich war das Umrühren gleichmäßig während der ganzen Titration. Wird bei kleiner Tropfengeschwindigkeit titriert, so kann man den Glasstab vor der Ablesung aus dem Lichtkegel entfernen. Mechanisches Umrühren soll mit einem Rührer erfolgen, der dicht über dem Boden — also unter dem Lichtkegel — rotiert. Es ist zu bemerken, daß der Photostrom auch bei ganz gleichförmigem Rühren sich nicht ganz konstant hält, sondern ein wenig variiert, was auf der Strömungsdoppelbrechung der Bariumsulfatkrystalle beruht. Ein Sol kann beim Ruhen vollkommen homogen erscheinen, aber beim Umrühren werden schlierenartige Phänomene auftreten, die bei hoher Galvanometerempfindlichkeit einen mehr oder weniger unsicheren Ausschlag bewirken. Wie schon im allgemeinen Teil dieser Arbeit hervorgehoben worden ist, wirken die genannten Erscheinungen weniger störend bei großer Dispersität des Sols.

Um die Tropfgeschwindigkeit bequem regeln zu können, haben wir einen speziell dafür konstruierten Bürettenhahn verwendet; eine Drehung des Hahnes um 45° änderte die Tropfengeschwindigkeit von 1 Tropfen/Min. bis zu etwa 50 Tropfen/Min.

Gewöhnlich wurde mit einer 0,02 m-Maßflüssigkeit nach der folgenden Vorschrift titriert:

Arbeitsvorschrift. 30—50 *ccm* einer Lösung, die etwa 0,005 molar in bezug auf Barium war, wurde in eine 100 *ccm*-Küvette (bei kleinem Volumen gegebenenfalls eine 50 *ccm*-Küvette) gebracht, dann wurden eine Alkoholmenge gleich dem halben Flüssigkeitsvolumen sowie 1 *ccm* 1%ige Gummi arabicum-Lösung zugesetzt. Die Küvette wurde rechts in das Colorimeter gestellt, die Galvanometerwiderstände wurden auf höchste Empfindlichkeit geschaltet. Hierauf wurde mit 0,02 m-Natriumsulfatlösung unter stetigem Umrühren tropfenweise titriert. Wenn die Nadel sich der 100-Lage näherte, wurde sie mittels der linken Trommelblende zur Null-Lage zurückgeführt und die Titration wie vorher fortgesetzt. Wenn 1 Tropfen Natriumsulfatlösung nicht mehr den Ausschlag vergrößert, ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

Die Änderung des Ausschlages in der Nähe des Äquivalenzpunktes geht am besten aus der Tabelle I (S. 276) hervor:

Die mit Hilfe der theoretischen Überlegungen des allgemeinen Teils aus dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnete Ausschlagsänderung

je Tropfen beträgt eben vor dem Äquivalenzpunkt etwa 0,9 Skalenteile/Tropfen, welcher Wert, wie ersichtlich, gut mit dem gefundenen übereinstimmt. Die prozentische Lichtschwächung war im Äquivalenzpunkt etwa 50%.

Tabelle I.

9,95 *ccm* 0,02 m-$BaCl_2$-Lösung + 35 *ccm* Wasser + 25 *ccm* Alkohol + 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum.

ccm 0,02 m-Na_2SO_4-Lösung	9,780	9,805	9,830	9,855	9,880	9,905	9,930	9,955	9,980	10,005	10,030
Ausschlag	9,7	10,8	11,8	12,9	13,8	14,7	15,2	15,2	14,8	14,3	13,3

Farbglasfilter sind nicht erforderlich. Im Gegenteil wird die Genauigkeit größer, wenn man ohne Filter arbeitet.

Ein Zusatz von Säuren oder Salzen macht den Niederschlag gröber und erhöht die Lichtschwächung. Eine grobe Fällung wirkt in mancher Hinsicht unvorteilhaft auf die Genauigkeit: Stärkere Strömungsdoppelbrechung sowie eine Neigung der Fällung, sich abzusetzen, was eine Inkonstanz des Photostroms bewirkt, außerdem größere Okklusion von Fremdstoffen. Jedoch ist zu bemerken, daß die genannten Faktoren beträchtlich störend nur bei Konzentrationen wirken, die die Bariumkonzentration erheblich überschreiten. Noch bei einer Natriumchloridmolarität, die 10mal höher als die Konzentration des Bariumsulfatsols ist, läßt sich die Titration durchführen. Ein Säuregehalt ist aber immer zu vermeiden, die Lösung muß daher vor der Titration neutralisiert werden.

In Tab. II (S. 277) sind die Ergebnisse einiger Titrationen mit und ohne Zusätze angeführt. Bei allen Versuchen wurden vor der Titration das halbe Flüssigkeitsvolumen Alkohol und 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum zugesetzt.

In reinen Lösungen sowie in Gegenwart von verhältnismäßig kleinen Mengen Fremdsalzen ist mit der angewendeten Apparatur bei Titration mit Natriumsulfatlösung eine Genauigkeit von 0,2—0,4% erreichbar. Zum Vergleich mag erwähnt werden, daß bei der Anwendung nephelometrischer und absorptiometrischer Meßmethoden mit Vergleichslösungen mit Fehlern unter $\pm 2\%$ selten gerechnet werden kann.

Aus Tab. II (S. 277) geht weiter hervor, daß bei der Titration von Sulfat mit Barium die Genauigkeit erheblich geringer ist als bei der Titration von Barium mit Sulfat. Nitrate stören die Ausfällung, ganz wie bei der gravimetrischen Bestimmung. Titriert man Bariumchlorid + Nitrat mit Natriumsulfat, so werden die Fehler größer als wenn man Natriumsulfat + Nitrat mit Bariumchlorid titriert. Das beruht selbstverständlich darauf, daß ein bei Bariumüberschuß positives Sol stärker Nitrat adsorbiert als ein negatives Sol. Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß gravimetrische Bestimmungen von Sulfat in Gegenwart von Nitrat leicht noch

größere Fehler geben. So fanden z. B. H. B. Weiser und J. L. Sherrick[1]), daß ein Niederschlag, der durch Ausfällung von 210 *ccm* 0,024 m-Bariumnitratlösung mit 0,1 m-Natriumsulfatlösung in der Hitze hergestellt wurde, 4,3 Mol-% Bariumnitrat enthielt.

Tabelle II.

0,02 m-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Volumen der Lösung im Endpunkt *ccm*	Volumen der Küvette *ccm*	Zusätze	Verbrauchte 0,02 m-Na_2SO_4-Lösg. *ccm*	Fehler %	Bemerkungen
9,95	80	100	—	9,93	— 0,2	
10,96	80	100	—	10,97	+ 0,1	
8,99	70	100	—	8,96	— 0,3	
8,06	45	50	—	8,07	+ 0,1	
8,06	45	50	—	8,07	+ 0,1	
9,95	50	50	—	9,98	+ 0,3	
8,00	40	50	—	7,98	— 0,25	
8,00	85	100	—	8,03	+ 0,4	Mit Aceton statt Alkohol.
8,10	45	50	100 *mg* NaCl	8,12	+ 0,25	
8,00	45	50	200 *mg* NaCl	8,05	+ 0,6	
9,06	45	50	200 *mg* NaCl	9,08	+ 0,2	
8,56	40	50	0,4 *ccm* 0,1 n-Salzsäure	8,63	+ 0,8	
8,00	40	50	0,2 *ccm* 0,1 n-Salzsäure	8,06	+ 0,7	
7,73	80	100	100 *mg* $NaNO_3$	7,45	— 3,5	
7,73	75	100	35 *mg* $NaNO_3$	7,49	— 3,1	
8,00	75	100	45 *mg* $FeCl_2$	7,98	— 0,25	
9,23	75	100	—	9,31	+ 0,9	Titration in umgekehrter Richtung.
9,20	50	50	—	9,31	+ 1,2	
8,00	80	100	100 *mg* $NaNO_3$	7,86	— 2,0	

Es mag erwähnt werden, daß man den bei einer lichtelektrischen Fällungstitration entstandenen Photostrom auch graphisch registrieren kann. Ein solcher Versuch, der ein anschauliches Bild der Leistungsfähigkeit der fraglichen Titrationsmethode gibt, sei im folgenden noch kurz beschrieben.

Der Versuch unterschied sich von den früheren nur dadurch, daß als Meßinstrument ein empfindliches registrierendes Galvanometer benutzt wurde. Wir haben für diesen Zweck das Spiegelgalvanometer eines Leybold-Polarographen verwendet. Die Pole verschiedenen Zeichens der beiden Photoelemente wurden jeweils miteinander vereinigt und zum Gal-

[1]) Journ. Physic. Chem. **23**, 205 (1919); vgl. diese Ztschrft. **59**, 17 (1920).

vanometer geschaltet. Geschieht dieser Anschluß über den Polarographen, so läßt sich die Galvanometerempfindlichkeit mit den Widerständen des Polarographen sehr bequem regeln. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wurde der Photostrom registriert. In der Abb. 45 ist eine in dieser Weise erhaltene Fällungskurve wiedergegeben. Der Zeitabstand zwischen den Tropfen betrug 25 Sek.; sofort nach dem Zusatz eines Tropfens wurde einige Sekunden mit einem Glasstab lebhaft umgerührt, was ein momentanes Ansteigen des Ausschlages veranlaßte, während das Aufhören des Umrührens sich durch einen deutlichen Abfall des Ausschlags zu erkennen gab. In der Kurve tritt jeder Tropfen als eine aufwärts gerichtete Spitze hervor. Das Volumen eines Tropfens betrug 0,040 *ccm*. Wie ersichtlich, tritt das Maximum bei einem Verbrauch gleich 10,96 *ccm* auf; nach diesem Wert beginnt der Ausschlag allmählich abzunehmen. Die Übereinstimmung mit dem theoretischen Verbrauch von 10,95 *ccm* ist sehr gut. Die Galvanometerausschläge steigen vor dem Äquivalenzpunkt beinahe linear an.

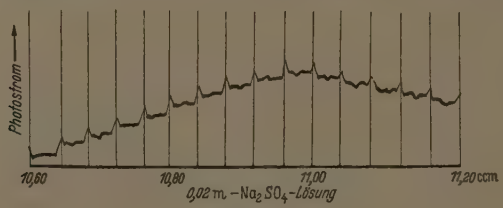


Abb. 45.

Im Hinblick auf die beschriebenen Versuche treten die Möglichkeiten der photoelektrischen Methoden in der analytischen Chemie besonders deutlich hervor. Wie ein Polarograph in einem gewissen Sinn die elektrolytischen Methoden automatisiert, so scheint es, als biete uns die Kombination von einem lichtelektrischen Photometer mit einem registrierenden Galvanometer die Möglichkeit, verschiedene Ausfällungen — und damit auch gravimetrische Bestimmungen — gewissermaßen zu automatisieren.

Es mag zum Schluß noch hervorgehoben werden, daß lichtelektrische Instrumente besonders für titrimetrische Methoden geeignet zu sein scheinen. Bestimmt man die Konzentration eines Stoffes nicht titrimetrisch, sondern aus der Extinktion der Versuchslösung — d. h. spektralphotometrisch —, so haften der lichtelektrischen Photometrierung noch einige Schwächen an; vor allem ist es mit Schwierigkeiten verbunden, eine Lichtquelle zu schaffen, die einerseits hinreichend spektralrein und intensiv ist, andererseits sich nicht mit der Zeit ändert. Eine titrimetrische Methode fordert aber kein spektralreines Licht, die Intensität der Lichtquelle braucht nur während der Titration konstant zu sein — was im allgemeinen ohne Schwierigkeiten zu erreichen ist — und außerdem wirken

die Ermüdungs- und Erholungserscheinungen der Photoelemente sehr wenig störend. Hieraus folgt, daß man bei der Anwendung photometrischer Titrationsmethoden imstande ist, die Empfindlichkeit der Photoelemente besser auszunutzen als bei spektralphotometrischen Methoden.

Bei den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit hat Herr stud. chem. Karl-Erik Andersson in verdienstvoller Weise mitgewirkt.

Zusammenfassung.

Die allgemeinen Prinzipien der photometrischen Fällungstitrationen wurden besprochen und die meßtechnisch erreichbare Genauigkeit sowie die optimalen experimentellen Versuchsbedingungen erörtert; ebenso wurde die Einwirkung verschiedener Faktoren auf die Entstehung, Struktur und Reinheit der Niederschläge besprochen.

Es wurde sodann über Versuche berichtet, Barium- bzw. Sulfat-Ion durch photoelektrische Fällungstitration zu bestimmen. Der Verbrauch an Fällungsmittel wurde festgestellt, entweder durch die Bestimmung des Klarpunktes — bei dem das Bariumsulfat-Sol ausflockt — oder durch die Bestimmung des Punktes, bei dem die Lösung bei konstantem Dispersitätsgrad ihr Trübungsmaximum erreicht. Die letztgenannte Methode ist im allgemeinen die genauere, und man kann unter geeigneten Versuchsbedingungen eine Genauigkeit von 0,2—0,4% erreichen.

Die Einwirkung von Alkohol, Aceton, Schutzkolloiden, Salzen und Säuren auf die Ergebnisse wurde untersucht.

Es wurde ein Versuch beschrieben, die Änderung des Photostroms in der Nähe des Äquivalenzpunktes mittels eines registrierenden Galvanometers aufzuzeichnen.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Åbo-Akademie.

Refraktometrische Bestimmung von Kobalt II-salzen.

Von

Paul Csokán und Katharine Tóth.

[Eingegangen am 24. Mai 1941.]

Die Refraktion bestimmter Lösungen (R) wird durch die Formel von Lorenz-Lorentz (1a)*) angegeben:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

in der n der Brechungsindex, D die Dichte der Lösung bedeutet. Auf Grund der Gleichung (2)

$$D = \frac{M}{V} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

*) Die Anmerkungen finden sich am Schluß der Abhandlung S. 288.

in der M der Masse, V dem Volumen entspricht, ist eine Gleichung aufzustellen, in der die Dichte die Funktion der Konzentration der Lösung (c) ist:

$$D = f(M, V) = f(c) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Auch die Lichtbrechung, bzw. die Refraktion ist die Funktion der Konzentration:

$$n = f'(c) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Ohne auf die Einzelheiten dieser Frage einzugehen, sei hier folgendes kurz bemerkt: Die Lichtbrechung einer bestimmten Lösung hängt, außer von den individuellen Eigenschaften und der Konzentration der Lösung, auch von der Temperatur, dem Druck und ferner von der Wellenlänge des angewendeten Lichtes ab. Wählt man diese letzteren Bedingungen konstant, so ist die Konzentration der betreffenden Lösung durch Messung ihrer Lichtbrechung mit Hilfe eines geeigneten Instrumentes experimentell leicht zu bestimmen.

Damit die unbekannte Konzentration einer Lösung auf Grund der Messung der Lichtbrechung bestimmt werden kann, müssen zuerst die Brechungsindices von bekannten Konzentrationen ermittelt werden. Die auf diese Weise für bestimmte Konzentrationen festgestellten Versuchsdaten dienen in der Praxis stets zur schnellsten Ermittlung einer unbekannten Konzentration.

Die Bestimmung der Lichtbrechung wird im allgemeinen durch die Beobachtung der Grenzlinie der Totalreflexion durchgeführt. Ein für diese Zwecke geeignetes Instrument ist das Eintauchrefraktometer von Zeiss. Bei diesem sind die Konzentrationswerte der zu untersuchenden Lösungen aus den abgelesenen Skalenteilen ohne weiteres zu ermitteln.

Das Refraktometer von Zeiss wird in der Praxis schon lange weitgehend mit Erfolg benutzt. B. Wagner und seine Mitarbeiter (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) und andere (9,10) haben die Konzentrationen zahlreicher gelöster Stoffe auf Grund der Refraktionsmessung bestimmt. Die Ergebnisse sind in dem bekannten Buch „Wagners Tabellen zum Refraktometer" zusammengestellt. Wir möchten im folgenden die dort angegebenen Meßergebnisse durch die Refraktometerwerte von KobaltII-sulfat-, KobaltII-chlorid- und KobaltII-nitratlösungen ergänzen.

Durchführung der Untersuchungen.

Unlängst hat der eine von uns (Cs.) die Refraktometerwerte von Nickelsalzlösungen veröffentlicht (11). Die Meßmethode ist dort ausführlich beschrieben worden. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt und hier nur kurz zusammengefaßt wiedergegeben. Hinsichtlich der theoretischen Grundlagen der Methode weisen wir auf die Gebrauchsanweisung für das Refraktometer von der Firma Zeiss hin (12).

Tabelle I.

Kobalt$_{II}$-sulfat.

a) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht ($CoSO_4 . 7 H_2O$).
b) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht ($CoSO_4$).
c) Mol.-K. = Mol.-Konzentration an $CoSO_4 . 7 H_2O$.

Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.K. c	Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c
15	0,00	0,00	0,000	61	18,00	9,90	0,641
16	0,32	0,20	0,013	62	18,40	10,15	0,654
17	0,70	0,40	0,025	63	18,80	10,37	0,668
18	1,05	0,60	0,037	64	19,20	10,60	0,682
19	1,45	0,80	0,053	65	19,60	10,82	0,696
20	1,85	1,00	0,065	66	20,00	11,02	0,710
21	2,15	1,20	0,077	67	20,40	11,22	0,724
22	2,60	1,40	0,093	68	20,80	11,42	0,738
23	3,00	1,62	0,106	69	21,20	11,65	0,752
24	3,40	1,85	0,120	70	21,60	11,87	0,766
25	3,80	2,10	0,134	71	22,00	12,10	0,780
26	4,15	2,30	0,147	72	22,40	12,30	0,794
27	4,50	2,50	0,160	73	22,80	12,52	0,809
28	4,90	2,70	0,174	74	23,20	12,75	0,823
29	5,30	2,90	0,180	75	23,60	12,97	0,837
30	5,65	3,10	0,201	76	24,00	13,20	0,852
31	6,05	3,30	0,216	77	24,40	13,32	0,866
32	6,45	3,50	0,229	78	24,80	13,45	0,880
33	6,80	3,65	0,243	79	25,20	13,67	0,895
34	7,24	4,00	0,257	80	25,60	13,90	0,909
35	7,60	4,20	0,270	81	26,00	14,15	0,923
36	7,95	4,40	0,284	82	26,40	14,37	0,937
37	8,35	4,60	0,297	83	26,80	14,75	0,952
38	8,72	4,80	0,311	84	27,20	14,97	0,966
39	9,15	5,00	0,325	85	27,60	15,20	0,980
40	9,50	5,20	0,338	86	28,00	15,50	0,995
41	9,90	5,45	0,352	87	28,40	15,75	1,010
42	10,30	5,65	0,366	88	28,80	16,00	1,024
43	10,70	5,85	0,380	89	29,20	16,20	1,039
44	11,10	6,05	0,395	90	29,60	16,40	1,053
45	11,55	6,10	0,410	91	30,00	16,62	1,067
46	11,95	6,50	0,425	92	30,40	16,84	1,080
47	12,35	6,75	0,440	93	30,80	17,08	1,095
48	12,75	7,00	0,454	94	31,20	17,30	1,110
49	13,15	7,20	0,469	95	31,60	17,53	1,124
50	13,55	7,45	0,483	96	32,00	17,75	1,139
51	14,00	7,70	0,498	97	32,40	17,97	1,153
52	14,40	7,90	0,512	98	32,80	18,20	1,167
53	14,80	8,15	0,527	99	33,20	18,42	1,181
54	15,20	8,35	0,541	100	33,60	18,65	1,195
55	15,60	8,60	0,556	101	34,00	18,87	1,209
56	16,00	8,82	0,571	102	34,40	19,10	1,224
57	16,40	9,04	0,584	103	34,80	19,32	1,238
58	16,80	9,30	0,600	104	35,20	19,55	1,253
59	17,20	9,50	0,613	105	35,60	19,77	1,267
60	17,60	9,70	0,627	106	36,00	20,00	1,280

Zur Messung wurde das Prisma I benutzt. Die Lösungen wurden durch Einwägen von getrockneten reinen Substanzen (Mercks Präparate) hergestellt, die in doppeltdestilliertem Wasser gelöst wurden. Die Konzentrationen wurden elektroanalytisch nachgeprüft. Die Refraktion der Lösungen wurde nach der von B. Wagner übernommenen Methode bei 0 — 10 — 15 — 17,5 — 20 — 30° C untersucht.

Die Differenzen der bei 17,5° C und der bei verschiedenen Untersuchungstemperaturen gemessenen Refraktionswerte geben die Anzahl

Bemerkung zu den Temperaturumrechnungstabellen (Tabelle II, IV, VI): Die zwischen 17,5° C und 30° C ermittelten Skalenteildifferenzen sind zu den bei der Beobachtungstemperatur abgelesenen Skalenteilen hinzuzuzählen, die von 17,5° C abwärts liegenden von den abgelesenen Skalenteilen abzuziehen.

Tabelle II.

Umrechnungstabelle.

Kobalt II-sulfat ($CoSO_4.H_2O$).

Temp. °C	Meßbereich 15—35	36—49	50—62	63—76	77—90	91—106
30	+3,20	+3,45	+3,70	+3,80	+3,90	+4,00
29	2,90	3,25	3,40	3,55	3,70	3,80
28	2,65	2,95	3,05	3,20	3,40	3,50
27	2,40	2,70	2,90	2,95	3,05	3,20
26	2,10	2,35	2,45	2,55	2,70	2,90
25	+1,80	+2,00	+2,10	+2,20	+2,40	+2,60
24	1,50	1,65	1,70	1,90	2,10	2,20
23	1,25	1,35	1,40	1,60	1,75	1,85
22	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
21	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20
20	+0,45	+0,55	+0,60	+0,70	+0,80	+0,90
19	0,30	0,30	0,40	0,40	0,50	0,60
18	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20
17,5	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**
17	−0,10	−0,10	−0,10	−0,10	−0,20	−0,20
16	0,30	0,30	0,30	0,40	0,50	0,60
15	−0,50	−0,55	−0,65	−0,70	−0,75	−0,80
14	0,65	0,70	0,90	0,95	1,00	1,05
13	0,80	0,90	1,10	1,15	1,20	1,25
12	0,95	1,00	1,25	1,40	1,55	1,65
11	1,10	1,25	1,40	1,55	1,70	1,85
10	−1,30	−1,40	−1,60	−1,80	−2,00	−2,05
9	1,40	1,50	1,75	2,00	2,20	2,30
8	1,55	1,60	2,00	2,15	2,40	2,50
7	1,70	1,80	2,30	2,40	2,55	2,65
6	1,80	1,95	2,50	2,60	2,80	2,90
5	−1,90	−2,15	−2,60	−2,75	−3,00	−3,10
4	2,00	2,40	2,70	2,85	3,15	3,30
3	2,15	2,55	2,80	3,00	3,30	3,45
2	2,40	2,70	2,90	3,15	3,45	3,60
1	2,60	2,95	3,05	3,30	3,60	3,75
0	−2,80	−3,10	−3,25	−3,50	−3,75	−3,90

Tabelle III.

Kobalt II-chlorid.

a) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht ($CoCl_2 . 6 H_2O$).
b) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht ($CoCl_2$).
c) Mol.-K. = Mol.-Konzentration an $CoCl_2 . 6 H_2O$.

Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c	Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c
15	0,00	0,00	0,000	61	14,70	8,04	0,618
16	0,29	0,15	0,012	62	15,00	8,22	0,632
17	0,59	0,30	0,026	63	15,35	8,39	0,646
18	0,86	0,45	0,039	64	15,70	8,56	0,661
19	1,22	0,62	0,053	65	16,05	8,75	0,675
20	1,52	0,82	0,067	66	16,40	8,91	0,689
21	1,80	1,01	0,081	67	16,75	9,07	0,703
22	2,19	1,20	0,095	68	17,05	9,23	0,717
23	2,50	1,40	0,108	69	17,40	9,39	0,730
24	2,80	1,56	0,121	70	17,75	9,55	0,744
25	3,15	1,70	0,133	71	18,10	9,79	0,758
26	3,47	1,88	0,146	72	18,45	9,98	0,772
27	3,79	2,02	0,159	73	18,75	10,15	0,784
28	4,12	2,25	0,173	74	19,15	10,32	0,798
29	4,40	2,40	0,186	75	19,50	10,49	0,812
30	4,78	2,55	0,199	76	19,80	10,65	0,825
31	5,17	2,75	0,213	77	20,00	10,81	0,838
32	5,43	2,90	0,226	78	20,25	10,97	0,852
33	5,78	3,10	0,240	79	20,55	11,17	0,866
34	6,10	3,30	0,254	80	20,90	11,38	0,879
35	6,45	3,45	0,268	81	21,25	11,54	0,893
36	6,78	3,60	0,281	82	21,50	11,75	0,906
37	7,00	3,80	0,294	83	21,75	11,93	0,920
38	7,30	4,05	0,308	84	22,10	12,11	0,933
39	7,60	4,30	0,322	85	22,45	12,29	0,946
40	7,95	4,50	0,336	86	22,80	12,47	0,960
41	8,20	4,70	0,350	87	23,15	12,65	0,974
42	8,50	4,82	0,363	88	23,50	12,75	0,987
43	8,85	4,98	0,376	89	23,85	12,90	1,000
44	9,00	5,05	0,389	90	24,20	13,06	1,014
45	9,50	5,17	0,403	91	24,50	13,24	1,027
46	9,70	5,30	0,417	92	24,85	13,42	1,040
47	9,95	5,47	0,430	93	25,05	13,60	1,054
48	10,50	5,65	0,444	94	25,40	13,76	1,068
49	10,85	5,80	0,457	95	25,75	13,92	1,081
50	11,20	6,00	0,471	96	26,10	14,10	1,094
51	11,50	6,25	0,484	97	26,45	14,26	1,108
52	11,85	6,36	0,498	98	26,80	14,44	1,121
53	12,20	6,47	0,511	99	27,15	14,62	1,134
54	12,50	6,68	0,525	100	27,50	14,79	1,148
55	12,85	6,90	0,539	101	27,85	14,95	1,161
56	13,15	7,10	0,552	102	28,20	15,13	1,174
57	13,45	7,35	0,565	103	28,55	15,30	1,187
58	13,75	7,53	0,578	104	28,90	15,48	1,201
59	14,05	7,70	0,591	105	29,25	15,66	1,215
60	14,38	7,87	0,604	106	29,60	15,84	1,229

der Skalenteile, die als Korrektur zu den Ablesungsergebnissen addiert oder von ihnen abgezogen werden soll. Diese Differenzen sind in den Umrechnungstabellen für die Temperaturen von 0—30° C zusammengestellt. Bei der Aufstellung der Tabellen sind gewisse Vereinfachungen*) eingeführt; der aus ihnen stammende Fehler beträgt in der Regel 0,05—0,1%, ist also für die Praxis zu vernachlässigen.

Tabelle IV.
Umrechnungstabelle.
Kobaltchlorid ($CoCl_2.6\,H_2O$).

Temp. °C	Meßbereich 15—35	36—49	50—62	63—76	77—90	91—106
30	+3,00	+3,15	+3,20	+3,30	+3,35	+3,60
29	2,70	2,90	2,95	3,00	3,10	3,30
28	2,50	2,60	2,70	2,80	2,85	3,00
27	2,20	2,35	2,40	2,50	2,55	2,70
26	1,95	2,00	2,10	2,20	2,30	2,40
25	+1,70	+1,80	+1,85	+1,90	+2,00	+2,05
24	1,45	1,50	1,55	1,65	1,80	1,85
23	1,20	1,30	1,35	1,40	1,50	1,55
22	1,00	1,00	1,05	1,10	1,20	1,25
21	0,75	0,80	0,80	0,85	0,95	1,00
20	+0,50	+0,60	+0,60	+0,60	+0,70	+0,75
19	0,30	0,35	0,35	0,35	0,40	0,45
18	0,10	0,10	0,10	0,15	0,20	0,25
17,5	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**
17	−0,10	−0,10	−0,10	−0,15	−0,20	−0,25
16	0,30	0,30	0,30	0,35	0,40	0,45
15	−0,50	−0,50	−0,50	−0,55	−0,70	−0,75
14	0,65	0,65	0,70	0,70	0,90	1,00
13	0,85	0,85	0,90	0,90	1,10	1,20
12	1,00	1,00	1,10	1,10	1,35	1,40
11	1,10	1,10	1,25	1,25	1,55	1,60
10	−1,25	−1,25	−1,40	−1,45	−1,75	−1,80
9	1,30	1,30	1,60	1,65	1,90	1,95
8	1,40	1,45	1,75	1,80	2,10	2,15
7	1,45	1,60	1,95	1,95	2,30	2,35
6	1,50	1,70	2,10	2,15	2,50	2,55
5	−1,55	−1,80	−2,20	−2,25	−2,70	−2,75
4	1,60	1,90	2,40	2,45	2,90	2,95
3	1,65	2,00	2,55	2,65	3,00	3,15
2	1,70	2,15	2,70	2,85	3,20	3,30
1	1,75	2,20	2,85	2,95	3,35	3,45
0	−1,80	−2,25	−3,00	−3,15	−3,45	−3,55

*) Rechnet man bei der Aufstellung der Tabellen die Temperaturkorrektionsgröße für Konzentrationen von 0,1, 0,2 Mol. usw., so ergibt sich, daß jede für eine Konzentration erhaltene Korrektionsgröße sich über den halben Abstand der Refraktion der nächst höheren und der nächst niederen ermittelten Konzentration fast gleichmäßig ausdehnt. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde die ganze Skala in einzelne Bereiche eingeteilt, in denen die Korrektionsgröße als konstant zu betrachten ist.

Tabelle V.

Kobalt$_{II}$-nitrat.

a) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht [$Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$].
b) %-G. = Prozentgehalt an Mol.-Gewicht [$Co(NO_3)_2$].
c) Mol.-K. = Mol.-Konzentration an $Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$.

Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c	Sk.-T.	%-G. a	%-G. b	Mol.-K. c
15	0,00	0,00	0,000	61	18,40	11,60	0,631
16	0,55	0,30	0,019	62	18,80	11,82	0,645
17	0,98	0,58	0,034	63	19,20	12,08	0,658
18	1,38	0,80	0,048	64	19,60	12,35	0,672
19	1,80	1,08	0,062	65	20,00	12,60	0,686
20	2,18	1,30	0,075	66	20,40	12,82	0,699
21	2,58	1,58	0,089	67	20,80	13,08	0,713
22	3,00	1,72	0,103	68	21,20	13,35	0,726
23	3,40	2,10	0,117	69	21,60	13,60	0,739
24	3,80	2,34	0,130	70	22,00	13,82	0,753
25	4,20	2,60	0,144	71	22,40	14,08	0,767
26	4,60	2,82	0,157	72	22,80	14,35	0,780
27	5,00	3,10	0,171	73	23,20	14,60	0,794
28	5,40	3,35	0,184	74	23,60	14,82	0,807
29	5,80	3,60	0,198	75	24,00	15,08	0,821
30	6,20	3,85	0,211	76	24,40	15,35	0,834
31	6,55	4,08	0,224	77	24,80	15,60	0,847
32	6,80	4,35	0,237	78	25,20	15,82	0,861
33	7,30	4,60	0,251	79	25,60	16,08	0,875
34	7,70	4,85	0,264	80	26,00	16,35	0,889
35	8,10	5,08	0,278	81	26,40	16,60	0,909
36	8,50	5,35	0,292	82	26,80	16,82	0,918
37	8,85	5,60	0,304	83	27,20	17,08	0,932
38	9,20	5,81	0,318	84	27,60	17,35	0,945
39	9,60	6,08	0,332	85	28,00	17,60	0,959
40	10,00	6,35	0,345	86	28,40	17,82	0,973
41	10,40	6,60	0,358	87	28,80	18,08	0,986
42	10,80	6,81	0,372	88	29,20	18,35	0,999
43	11,20	7,08	0,385	89	29,60	18,60	1,013
44	11,60	7,35	0,398	90	30,00	18,82	1,027
45	12,00	7,60	0,412	91	30,40	19,08	1,040
46	12,40	7,82	0,425	92	30,80	19,35	1,054
47	12,80	8,08	0,438	93	31,20	19,60	1,067
48	13,20	8,35	0,452	94	31,60	19,82	1,081
49	13,60	8,60	0,466	95	32,00	20,08	1,094
50	14,00	8,82	0,479	96	32,40	20,35	1,108
51	14,40	9,08	0,494	97	32,80	20,60	1,122
52	14,80	9,35	0,508	98	33,20	20,82	1,135
53	15,20	9,60	0,523	99	33,60	21,08	1,148
54	15,60	9,82	0,536	100	34,00	21,35	1,162
55	16,00	10,08	0,550	101	34,40	21,60	0,176
56	16,40	10,35	0,563	102	34,80	21,82	0,189
57	16,80	10,60	0,577	103	35,20	22,08	0,203
58	17,20	10,82	0,590	104	35,60	22,35	1,216
59	17,60	11,08	0,604	105	36,00	22,60	1,231
60	18,00	11,35	0,617	106	36,40	22,82	1,247

Versuchsergebnisse.

Es wurden 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0 m-Lösungen von $CoSO_4 . 7 H_2O$, $CoCl_2 . 6 H_2O$ und $Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$ hergestellt und deren Refraktionen bei den Temperaturen 0—30° C nacheinander wiederholt gemessen. Die numerischen Daten der einzelnen Messungen wurden für den Prozentgehalt mit und ohne Krystallwasser, außerdem für die Molarität in den Tabellen I—VI (S. 281—286) wiedergegeben. Das Verhältnis der Skalenteile und der Temperatur wurde in den graphischen Abbildungen 46—48 (S. 287—289) dargestellt. Aus zeichentechnischen Gründen sind die Ordinaten der einzelnen Kurven vertikal längs der Achsen verschoben.

Tabelle VI.

Umrechnungstabelle.

Kobalt II-nitrat $[Co(NO_3)_2 . H_2O]$.

Temp. °C	Meßbereich 15—35	36—49	50—62	63—76	77—90	91—106
30	+2,50	+3,40	+3,70	+4,10	+4,45	+4,90
29	2,30	3,10	3,35	3,75	4,10	4,45
28	2,10	2,85	3,05	3,40	3,75	4,05
27	1,90	2,55	2,70	3,05	3,35	3,60
26	1,70	2,25	2,40	2,70	2,95	3,25
25	+1,50	+1,95	+2,10	+2,30	+2,60	+2,80
24	1,30	1,70	1,75	1,95	2,30	2,40
23	1,10	1,40	1,45	1,60	1,90	2,00
22	0,90	1,10	1,15	1,30	1,50	1,60
21	0,70	0,85	0,90	1,00	1,15	1,20
20	+0,50	+0,60	+0,65	+0,70	+0,75	+0,80
19	0,30	0,35	0,40	0,45	0,45	0,50
18	0,10	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
17,5	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**	**0,00**
17	−0,10	−0,15	−0,15	−0,15	−0,15	−0,15
16	0,30	0,35	0,35	0,40	0,45	0,50
15	−0,50	−0,50	−0,55	−0,65	−0,80	−0,85
14	0,70	0,75	0,80	0,90	1,15	1,20
13	0,90	0,95	1,00	1,10	1,45	1,50
12	1,10	1,15	1,20	1,35	1,75	1,80
11	1,30	1,35	1,40	1,60	2,05	2,20
10	−1,45	−1,50	−1,55	−1,60	−2,35	−2,45
9	1,65	1,70	1,75	2,05	2,60	2,70
8	1,75	1,80	1,90	2,30	2,85	3,00
7	1,90	2,00	2,10	2,45	3,10	3,30
6	2,05	2,15	2,25	2,65	3,25	3,60
5	−2,20	−2,30	−2,45	−2,85	−3,55	−3,90
4	2,30	2,40	2,55	3,00	3,80	4,15
3	2,45	2,50	2,70	3,15	4,00	4,45
2	2,55	2,60	2,80	3,30	4,20	4,70
1	2,60	2,70	2,90	3,40	4,45	5,00
0	−2,65	−2,80	−3,00	−3,50	−4,60	−5,25

Erklärung zu den Abbildungen.

Kurve	Mol-Konzentration der Lösung	Kurve	Mol-Konzentration der Lösung
1	0,1	6	0,6
2	0,2	7	0,7
3	0,3	8	0,8
4	0,4	9	0,9
5	0,5	10	1,0

Die bei den Untersuchungen vorkommenden Fehler der einzelnen Ablesungen betragen höchstens $\pm 0{,}1$ Skalenteil. Da die Meßgrenze des Refraktometers bis $\pm 0{,}1$ Skalenteil reicht, entspricht der mittlere Fehler für 0,1 Skalenteil einer Differenz von 0,01—0,1%.

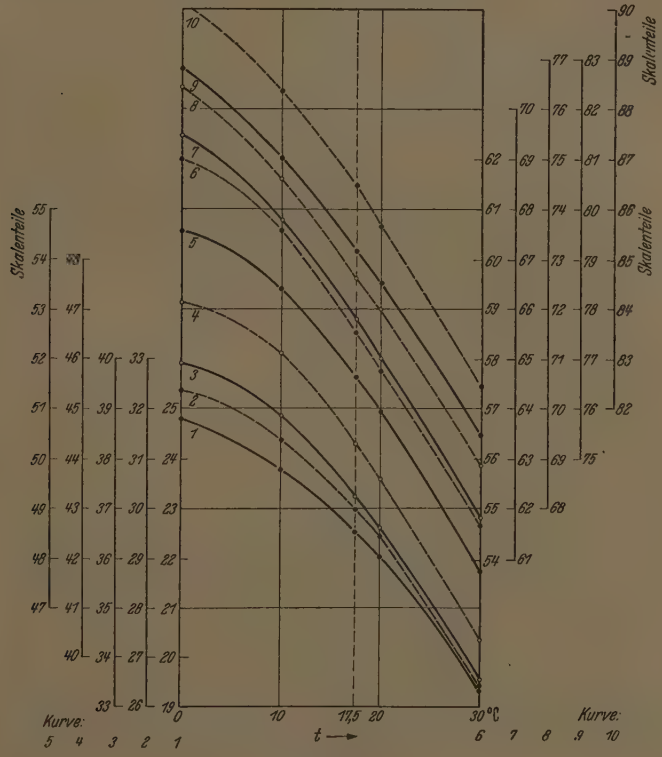


Abb. 46.

Herrn Prof. Dr. A. v. Kiss sprechen wir für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit und für die Überlassung der Mittel seines Institutes unseren wärmsten Dank aus.

Szeged (Ungarn), Allgemeines und Anorganisches Chemisches Institut der Horthy Miklós-Universität.

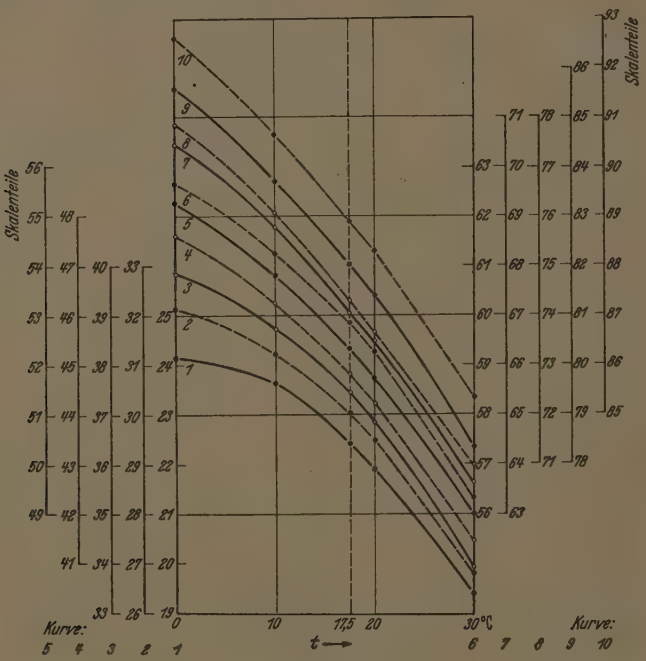


Abb. 47.

Literatur.

1a. J. Eggert, Lehrbuch der physikal. Chemie, 3. Aufl., S. 171 (1931).
1. B. Wagner, Dissertation, Jena 1903.
2. H. Matthes und B. Wagner, Arch. der Pharm. **241**, 241 (1903).
3. B. Wagner, A. Rinck und F. Schultze, Chem. Ztg. **30**, 1181 (1906).
4. H. Matthes, diese Ztschrft. **43**, 73 (1904).
5. H. Matthes, Chem. Ztg. **30**, 101 (1906).
6. B. Wagner und F. Schultze, diese Ztschrft. **46**, 508 (1907).
7. B. Wagner, Chem. Ztg. **44**, 681 (1920).
8. B. Wagner und S. Rothenfusser, Tabellen zum Eintauchrefraktometer, 2. Aufl. (1928).
9. M. de Crinis, Ztschrft. f. physiol. Chem. **110**, 254 (1920); vgl. diese Ztschrft. **73**, 33 (1928).

10. A. Mazzucchelli und Angelina Vercillo, Gazz. chim. ital. **55**, 498 (1925).
11. P. Csokán, diese Ztschrft. **121**, 29 (1941).
12. Gebrauchsanweisung für das Zeiss-Eintauchrefraktometer, 10. Aufl., Verlag von C. Zeiss, Jena.

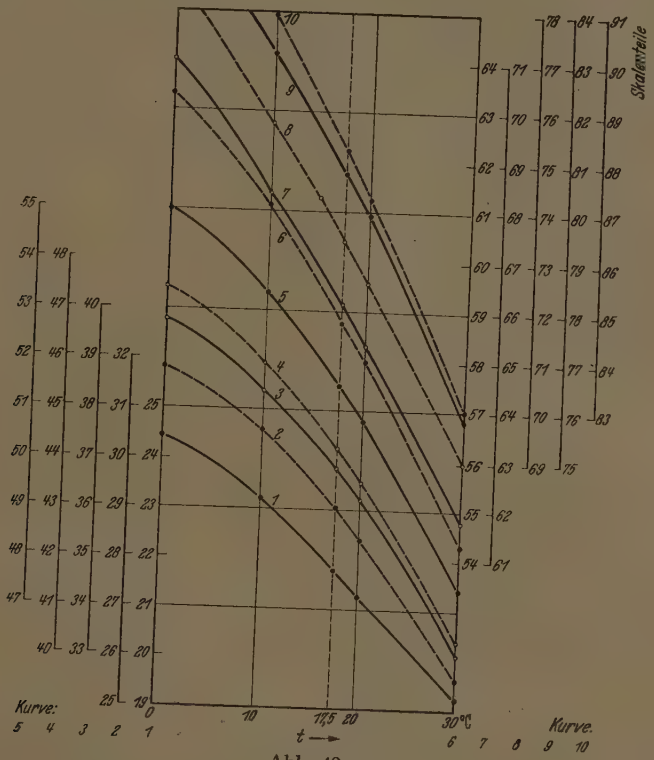


Abb. 48.

Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen. IX.

Von

D. Balarew.

[Eingegangen am 12. Juni 1941.]

Ich habe festgestellt, daß die Verunreinigung von 16 Niederschlägen verschiedener chemischer Natur, mit verschiedener Dispersität ihrer Elementarteilchen, mit amorpher und krystallischer Struktur der letzteren,

der Hofmeisterschen Reihe der Anionen folgt[1]). Durch die vorliegenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß auch die gegenseitige Verunreinigung löslicher Salze derselben Reihe im allgemeinen folgt.

Es wurde zuerst mit Krystallen von K_2SO_4, Na_2SO_4.Aq und $MgSO_4$.Aq gearbeitet, die, wie in Tabelle I gezeigt wird, ursprünglich mit zwei anderen Salzen (1—2%) verunreinigt waren. Nach dem Abfiltrieren wurden die Krystalle mit wenig Wasser begossen, sodann wurden nach 1, 3 oder 24 Stdn. die Wassersysteme qualitativ daraufhin untersucht, welche Anionen zuerst, d. h. durch die geringste Zahl von Auswaschungen verschwinden. Es geht aus den in der Tabelle I als Beispiele mitgeteilten Ergebnissen hervor, daß bei allen Systemen sich im allgemeinen die Anionen nach der Reihe

$$Cl' > NO_3' > CNS' = J'$$

verhalten.

Tabelle I.

Salz	Verunreinigt durch		Nach		
K_2SO_4	$NaNO_3$	NaCl	3	Auswaschungen	ist die Reaktion von NO_3' verschwunden
	$NaNO_3$	NaJ	3	„	ist die Reaktion von NO_3' verschwunden
	NaCl	NaCNS	4	„	ist die Reaktion von CNS′ verschwunden
	NaJ	NaCNS	3	„	ist die Reaktion von CNS′ u. J′ verschw.
Na_2SO_4 . Aq	$NaNO_3$	NaCl	6	„	ist die Reaktion von NO_3' verschwunden
	$NaNO_3$	NaCNS	4	„	ist die Reaktion von CNS′ verschwunden
	NaCl	NaCNS	6	„	ist die Reaktion von CNS′ verschwunden
	$NaNO_3$	NaJ	7	„	ist die Reaktion von NO_3' verschwunden
$MgSO_4$. Aq	$MgCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	5	„	ist die Reaktion von NO_3' verschwunden
	$Mg(NO_3)_2$	$Mg(CNS)_2$	5	„	ist die Reaktion von CNS′ verschwunden
	$MgCl_2$	$Mg(CNS)_2$	5	„	ist die Reaktion von CNS′ verschwunden

Nur in den Systemen K_2SO_4 und Na_2SO_4 . Aq, die durch NO_3' und J′ verunreinigt sind, verschwinden die Reaktionen auf NO_3' früher als die auf J′. Ob im Falle der Anwesenheit von J′ die Diphenylaminreaktion auf NO_3' gestört ist, wurde nicht genauer verfolgt.

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. 120. 393 (1940).

Es wurden auch Versuche mit KCl-Krystallen durchgeführt, deren Verunreinigung in der Tabelle II mitgeteilt ist. Es zeigt sich (siehe die Beispiele in Tabelle II), daß die oben beschriebene Regelmäßigkeit sich nur teilweise bestätigt.

Tabelle II.

Salz	Verunreingt durch	
KCl	KNO_3 und KCNS	NO_3' und CNS' verschwinden gleichzeitig
	KNO_3 K_2SO_4	nach 6 Auswaschungen ist NO_3' verschwunden, SO_4'' reichlich vorhanden
	K_2SO_4 KCNS	bis zum letzten möglichen Auswaschen sind die beiden Anionen vorhanden.

Bei der Ausführung aller in dieser Arbeit erwähnten Untersuchungen wurde festgestellt, daß in dieser Frage die Zeit der Einwirkung jeder neuen Wassermenge auf die Krystallmasse eine Rolle spielt; je länger diese Zeit ist, desto klarer ist der in Frage kommende Unterschied.

Diese Feststellung findet durch meine Theorie vom Bau der Realkrystallsysteme und von der Natur ihrer Verunreinigungen[1]) eine einfache Erklärung; sie war zu erwarten.

Zusammenfassung.

Auch beim Umkrystallisieren eines Salzes zwecks Reinigung muß man die Hofmeistersche Reihe der Anionen in Betracht ziehen.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann.

Potentiometrie. Apparatives und Meßtechnik. Einen kurzgefaßten systematischen Überblick über potentiometrische Titrationsverfahren und deren elektrochemische Grundlagen, über Elektrodenarten, Meßtechnik, wichtige Anwendungen und dergleichen im Rahmen der bekannten Blätter des „Archivs für technisches Messen" gibt F. Lieneweg[2]).

An Stelle der üblichen Kalomelelektrode wenden J. Guzmán und A. Ara[3]) als Bezugselektrode in der Potentiometrie ein Halbelement mit Zn-, Al-, Sb-, Cu-, Ag-, Hg-, Au-, Pd- oder Pt-Elektrode in n- oder 0,1 n-Kaliumchlorid- oder Kaliumsulfatlösung an. Als Titrations-

[1]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme. Dresden 1939. — [2]) Arch. techn. Mess. 5, 163 (1937). — [3]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. 32, 1067 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3677 (1937).

beispiele werden Arsenit, Jod mit Thiosulfat und Chlor in technischer Lauge mit Arsenit angeführt. Über die Zweckmäßigkeit dieser Neuerung und die Analysengenauigkeit kann sich der Berichterstatter ohne Kenntnis der Originalarbeit kein ausreichendes Bild machen. Bedenklich erscheint, daß die Höhe des Potentialsprungs (in mVolt), zum mindesten in einzelnen Fällen, von der Vorgeschichte der Elektrode abhängen soll.

Acidi- und alkalipotentiometrische Bestimmungen unter Verwendung von Kupfer-Wolfram-Elektroden ergeben nach J. W. Teiss und O. R. Wagner[1]) eigenartige, an den Verlauf bei Säuregemischen erinnernde Kurven, deren Form überdies in acidimetrischer und alkalimetrischer Richtung verschieden ist. Für analytische Zwecke dürften derartige Titrationen nicht in Frage kommen[2]).

Analysenverfahren. Bei der potentiometrischen Titration von Chlor- oder Bromwasser mit Thiosulfat tritt ein deutlicher Potentialsprung auf. Dieser entspricht nach Untersuchungen von C. del Fresno und L. Valdés[3]) grundsätzlich der Umsetzung

$$Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2(Br_2) + 5\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 8\,HCl\ (HBr),$$

jedoch ist der Reagensverbrauch durch Halogenverluste stets etwa 8% zu niedrig, so daß sich das Verfahren für analytische Zwecke nicht eignet.

Zur potentiometrischen Bestimmung von Caroscher Säure, Wasserstoffsuperoxyd und Perschwefelsäure verfährt Je. I. Denissow[4]) in folgender Weise. *Carosche Säure:* 50 *ccm* der Probelösung werden in einem Becherglas von 400 *ccm* mit 15—20 *ccm* 2 n-Schwefelsäure angesäuert. Als Elektrode dient das von N. H. Furman und E. B. Wilson jun.[5]) vorgeschlagene Bimetallsystem Wolfram-Platin. Nach Einführung der Elektrode setzt man unter mechanischem Rühren einige Tropfen 2 n-Kaliumbromidlösung zu und titriert die fast farblose Flüssigkeit mit 0,03 n-Arsenitlösung bis zum Nullpunkt. Der Zusatz einiger Tropfen Kaliumbromidlösung mit anschließender Titration wird mehrmals wiederholt, bis im ganzen 25 *ccm* (? R. Kl.) Kaliumbromidlösung zugesetzt sind. — Zur Bestimmung von *Wasserstoffsuperoxyd* werden 5 *ccm* 4 n-Mangansulfatlösung zugegeben. Die Titration erfolgt mit 0,03 n-Kaliumpermanganatlösung. — Zur Bestimmung des *Persulfats* werden sodann ein gemessener Überschuß an titrierter Arsenitlösung und darauf 30 bis 40 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Lösung wird 8—10 Min. lang erhitzt, um alles Persulfat zu reduzieren. Nach dem Abkühlen wird das restliche Arsenit durch tropfenweise Zugabe von Kaliumbromatlösung bis über den Umschlag hinaus, der Überschuß der Bromatlösung mit eingestellter Arsenitlösung zurücktitriert. R. Klockmann.

[1]) Chem. Journ. Ser. A, Journ. allgem. Chem. (russ.) **4**, 927 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 817 (1936). — [2]) Vgl. hierzu jedoch die günstigen Erfahrungen mittels des Elektrodenpaares Platin-Nickel: J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu; J. A. Boltunow und M. A. Worssina, vgl. diese Ztschrft. **115**, 37 (1938/39). — [3]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 813 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 541 (1937). — [4]) Trans. Leningrad ind. Inst. Sect. Physics Math. (russ.) 1936, Nr. 9, S. 40; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2561 (1937). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 277 (1928); vgl. diese Ztschrft. **104**, 211 (1936).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
Elisabeth Egenolf. Edith Kroupa.

Zur elektrometrischen Bestimmung von QuecksilberI neben QuecksilberII hat E. Michalski[1]) folgende Angaben gemacht. Um zu vermeiden, daß sich metallisches Quecksilber ausscheidet, setzt man die Analysenlösung zu einer KJ-J_2-Lösung hinzu, rührt kräftig um und bestimmt den Äquivalenzpunkt elektrometrisch nach C. W. Foulk und A. J. Bawden[2]). Es muß ein Überschuß an Jod in der Lösung vorhanden sein, der jedoch nicht zu hoch sein darf. Wenn sich die Lösung durch ausgeschiedenes QuecksilberII-jodid trübt, fügt man jedesmal 0,5—0,1 *g* Kaliumjodid zu. Die Lösung, die 0,05—0,1 n sein muß, darf am Schluß nicht mehr als 0,2 *g* Hg in 100 *ccm* enthalten; wenn nötig, muß verdünnt werden, um die Quecksilberkonzentration zu erniedrigen.

Elisabeth Egenolf.

Zur Bestimmung von Magnesium hat Rodica N. Costeanu[3]) folgenden Weg eingeschlagen. Das Magnesium wird als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Den Niederschlag löst man auf dem Filter mit etwas 1%iger Salzsäure und verdünnt auf 10 *ccm*. Mit dieser Lösung tränkt man ein Stück Filtrierpapier, trocknet es und bringt 1 Tropfen Neßlerreagens darauf. Den entstehenden gelben Fleck vergleicht man mit einer Reihe gelber Flecke, die man mit bekannten Ammoniumchloridlösungen hergestellt hat. Man multipliziert die gefundene Zahl mit 4/3, da im Magnesiumammoniumphosphat 4 Teile Magnesium 3 Teilen NH_3 entsprechen, und dividiert dann durch die Menge des eingewogenen Magnesiumsalzes. Elisabeth Egenolf.

Die Verfahren zur direkten Bestimmung von Natrium sind von R. Liegeois[4]) nachgeprüft worden. Der Verfasser findet die Methoden, die sich auf die Unlöslichkeit der Tripelacetate $UO_2Na\text{-}M^{II}$ gründen, am brauchbarsten. Er verwendet als Fällungsreagens $UO_2(NO_3)_2$ + Mg-Acetat statt des von H. H. Barber und I. M. Kolthoff[5]) empfohlenen Reagenses. Das in dem entstehenden Niederschlag enthaltene Uran wird nach M. Axt[6]) titriert. Das Verhältnis der vorhandenen Mengen an Kalium und Natrium darf nicht größer sein als 5:1, und es dürfen höchstens 2 *mg* Lithium anwesend sein, wenn die Bedingungen für die Fällung günstig sein sollen. Die Lösung soll etwa 0,7 n an Salzsäure sein.

Bei diesem Verfahren fallen Kalium als Doppelsalz, Lithium und Natrium als komplexe Tripelsalze aus. Das Lithium läßt sich jedoch nicht wie das Natrium bestimmen. Die Natriumbestimmung eignet sich gut für industrielle Produkte. Elisabeth Egenolf.

[1]) Roczniki Chem. **17**, 578 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 129 (1938). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Ztschrft. **86**, 260 (1931). — [3]) Bul. Fac. Stiinte Cernăuti **11**, 132 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3125 (1938). — [4]) Ing. Chimiste (Bruxelles) **21**, 205 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3664 (1938). — Siehe auch Ing. Chimiste (Bruxelles) **21**, 169 (1937); vgl. dieseZtschrft. **116**, 435 (1939). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928); vgl. diese Ztschrft. **76**, 470 (1929). — [6]) Ing. Chimiste (Bruxelles) **20**, 23 (1936).

Den Nachweis von Nitrit auch neben Nitrat führt E. Percs[1]) mit Hilfe von Trypanrot aus. 5 *ccm* der Lösung werden mit 1 Tropfen 0,1%iger wäßriger Trypanrotlösung und 5 Tropfen 5 n-Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch ist zunächst orangerot gefärbt und nimmt bei Anwesenheit von mehr als 0,001 *mg* Nitrit innerhalb 10 Min. eine violette Färbung an.

Elisabeth Egenolf.

Über die oxydimetrische Bestimmung von Hydrazin mit Kaliumbromat unter Anwendung von Phosphormolybdänsäure als Redoxindikator haben L. Szebellédy und W. Madis[2]) gearbeitet. Auf Grund ausführlicher Versuche wird folgende *Arbeitsweise* angegeben.

Die zu analysierende Lösung wird auf 40 *ccm* aufgefüllt. Darauf gibt man 0,30 *g* gepulvertes Natriummolybdat und anschließend 10 *ccm* 25%iger Phosphorsäure zu und erwärmt über der Flamme auf 60—80° C, wobei sich die Lösung tiefblau färbt. Nun gibt man 0,1 n-Kaliumbromatlösung zu, bis die Lösung sich aufhellt (etwa 0,2 *ccm* vor dem Äquivalenzpunkt). Von da an wartet man nach dem Zusatz jedes weiteren Tropfens Bromatlösung 30—40 Sek. und titriert auf Farblos. Der Umschlagspunkt ist sehr scharf zu erkennen. Die Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung mit den auf potentiometrischem Wege erhaltenen.

Das gleiche Verfahren haben die Verfasser auch im Mikromaßstab angewendet, wofür die Arbeitsvorschrift wie folgt abgeändert wurde. Die Lösung wird in einen farblosen 25 *ccm*-Erlenmeyerkolben eingemessen, mit 1 *ccm* 3%iger Natriummolybdatlösung und 1 *ccm* 25%iger Phosphorsäure versetzt und mit Wasser auf 5 *ccm* aufgefüllt. Man erwärmt auf 60—80° C, wobei sich die Lösung dunkelblau färbt, und fügt nun aus einer in 0,01 *ccm* eingeteilten Mikrobürette so lange 0,1 n-Kaliumbromatlösung hinzu, bis die Farbe abblaßt (etwa 0,02 *ccm* vor dem Endpunkt). Dann wartet man nach dem Zusatz jedes Mikrotropfens 30—40 Sek. Auch bei dieser Ausführung ist der Endpunkt scharf zu erkennen.

Elisabeth Egenolf.

Mikroanalyse von Quecksilber. Ihre neuesten Erfahrungen über die mikroanalytische Quecksilberbestimmung veröffentlichen A. Stock und Nelly Neuenschwander-Lemmer[3]) als 27. Mitteilung über Wirkung und Verbreitung des Quecksilbers. Eine Nachprüfung ihrer Methode, die aus dem Verfahren von J. Bodnár und E. Szép[4]) durch entsprechende Modifikation hervorgegangen ist, führte nach Ausschaltung verschiedener Fehlerquellen zu folgenden Analysenvorschriften: Kleine Volumina reiner Quecksilberchloridlösungen werden direkt elektrolysiert, nachdem die Hauptmenge des darin enthaltenen Chlors (z. B. nach Lösen von kondensiertem Quecksilber in Chlorwasser) durch Erwärmen der mit ½ *ccm* 40%iger Salzsäure und 5 *mg* Kupfer (als Kupfersulfat) versetzten Lösung entfernt worden ist[5]). Die Lösung wird dazu in einem 50 *ccm*

[1]) Ber. Ung. Pharm. Ges. **14**, 30 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2593 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **2**, 57 (1937). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 550 (1938). — Siehe auch A. Stock, Angew. Chem. **51**, 771 (1938). — [4]) Biochem. Ztschrft. **205**, 219 (1929); vgl. diese Ztschrft. **93**, 477 (1933). [5]) Beim Eindampfen von salzsauren Quecksilberchloridlösungen ist das Quecksilber, offenbar infolge Komplexbildung, nicht flüchtig.

fassenden Jenaer Becherglas (6,5 *cm* hoch) auf etwa 40 *ccm* gebracht. Als Anode dient ein 0,7 *mm* dicker, 13 *cm* langer Platindraht, dessen unteres Ende in einer Länge von 4 *cm* zu einer waagerechten Schleife gebogen ist, die dicht über dem Becherboden liegt. Die Kathode wird aus einem 0,5 *mm* dicken und 40—50 *cm* langen, ausgeglühten, abgeschmirgelten und mit Filtrierpapier gereinigten Kupferdraht[1]) hergestellt, indem man ihn über einen 6 *mm* dicken Stahldraht zu einer engen Spirale dreht, die so ausgezogen wird, daß sie auf 20—25 Windungen etwa 3,5 *cm* lang ist. Man spült sie mit reinem Aceton ab, schiebt über das gerade Drahtstück ein möglichst enges starkwandiges Capillarröhrchen von 10 *cm* Länge dicht an die Spirale heran und setzt die Kathode senkrecht, mit dem Ende der Spirale 1 *cm* oberhalb der Mitte der Anodenschleife ein (das Capillarrohr taucht etwa ½ *cm* in den Elektrolyten). Der Becher wird mit einem durchschnittenen Uhrglas (mit Kerben für die Elektroden) möglichst dicht bedeckt und die Elektrolyse bei 4 Volt Spannung mindestens 18 Stdn. in Gang gehalten, wobei auch eine längere Fortsetzung nicht schadet. Zur Beendigung der Elektrolyse schiebt man nach vorsichtigem Entfernen des Becherglases die Kathode etwa 3 *cm* weiter aus der Capillare heraus und taucht sie zum Auswaschen ohne Stromunterbrechung für 1 Stde. in ein Becherglas mit destilliertem Wasser (nach vorhergegangener Schwefelwasserstoff-Fällung oder wenn mit Ammoniumoxalat gearbeitet worden ist, wird das Auswaschen wiederholt). Die Kathode wird dann dicht unter der Capillare abgeschnitten und das obere Ende zu einem Häkchen umgebogen. Nach vorsichtigem Spülen mit reinem Aceton wird sie für mindestens 1 Stde. über Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid hängend getrocknet[2]), worauf man das Häkchen wieder aufbiegt und die Spirale, möglichst ohne die Glaswände zu berühren, in ein zum Abdestillieren des Quecksilbers dienendes Rohr schiebt, das nicht mit Alkali vorbehandelt zu werden braucht. Die Destillation wird dann wie früher beschrieben[3]) durchgeführt. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von 0,1—1000 γ, während Mengen unter 0,1 γ nach einer früher ausgearbeiteten Methode[3]) mit einfacher Kupferdrahtkathode ohne Spirale und mit Tiefkühlung bei der Destillation bestimmt werden. Bei Anwesenheit von mehr als 200 γ Quecksilber wird zur Erzielung eines festen Niederschlages an der Kathode vor Beginn der Elektrolyse und nach vollständigem Vertreiben des Chlors etwas Ammoniumoxalat (0,75 *g* bei 0,5 *ccm* Salzsäure, Lösen unter schwachem Erwärmen) zugesetzt, was auch bei Gegenwart von weniger Quecksilber geschehen kann, jedoch wegen der damit verbundenen Gefahr einer Verunreinigung des Metalls nicht bei Mengen unter 10 γ. Nach dieser Arbeitsweise erhaltene Resultate weichen bei Quecksilbermengen von 0,05—1000 γ, mit der Menge steigend, wenige hundertstel bis 12 γ vom theoretischen Wert ab. Bei Vorliegen größerer Volumina an Quecksilberchloridlösung wird vorerst durch eine Schwefelwasserstoff-Fällung angereichert, indem man mit 10% des Volumens an konz. Salz-

[1]) Das Kupfer darf keine beim Glühen flüchtigen Bestandteile enthalten. — [2]) Kathoden mit sehr großem und sehr geringem Quecksilbergehalt dürfen nicht nebeneinander getrocknet werden. — [3]) A. Stock und H. Lux, Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 200 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 476 (1933).

säure und 5 *mg* Kupfer versetzt und ½ Stde. in der Kälte Schwefelwasserstoff einleitet. Nach Stehen über Nacht wird zentrifugiert oder in ein Glasfilter filtriert, der Niederschlag mit 2 *ccm* Salzsäure und 0,4 *g* Kaliumchlorat behandelt, die Lösung nach Entfernen der Hauptmenge des Chlors durch ein Glasfilter vom geringfügigen hellen Rückstand in ein Elektrolysiergefäß abfiltriert und ohne weiteren Salzsäurezusatz wie oben elektrolysiert und das Quecksilber bestimmt. Die so erreichbare Genauigkeit war ebenso groß wie bei unmittelbarer Verarbeitung.

Zur Quecksilberbestimmung in Flüssigkeiten wie Harn, Wein und dergl.[1]) wird vor der Schwefelwasserstoff-Fällung bei 40—45° ein kräftiger Chlorstrom in die mit 10% Salzsäure und 5 *mg* Kupfer versetzte Lösung eingeleitet, bis nach ¾—1 Stde. die Flüssigkeit ganz hellgelb wird, worauf man sie unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur 1 Stde. stehen läßt und dann bedeckt bis zur Dunkelfärbung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen wird nochmals, und zwar in der Kälte, ¼ Stde. bis zur Aufhellung Chlor eingeleitet und nach mindestens 1stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Chlor ausgetrieben ist, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Die daraus wie oben erhaltene Schwefelwasserstoff-Fällung wird mit 5 *ccm* Salzsäure und 0,75 *g* Kaliumchlorat bis zur Entfärbung des Rückstandes behandelt; nach Vertreiben des Chlors auf dem Wasserbad wird durch ein Glasfilter in ein Zentrifugenglas filtriert. Man verdünnt auf 120—150 *ccm*, versetzt mit 10 *ccm* Salzsäure, fällt durch ¼stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff und zentrifugiert nach mindestens 2 Stdn. langem Stehen. Der Niederschlag wird dann wie bei der Fällung aus reinen Lösungen weiter verarbeitet. Da bei Zugabe von Ammoniumoxalat zum Elektrolyten vorher alles Chlor ausgetrieben werden muß, nimmt man, um den Zusatz zu vermeiden, zweckmäßig Mengen mit weniger als 200 *γ* Quecksilbergehalt zur Analyse. Die bei Testversuchen erhaltenen Fehler entsprechen ungefähr den bei der Analyse reiner Lösungen sich ergebenden Abweichungen.

Für die Analyse von Organteilen wird das feinst zerkleinerte Material (etwa 30 *g*) mit trockenem Kaliumchlorat innig gemischt und mit konz. Salzsäure behandelt (im ganzen 20 *ccm* Salzsäure und 3 *g* Kaliumchlorat für je 10 *g* Material). Am 1., 2. und 3. Tag gibt man je 1 *g* Kaliumchlorat und 5 *ccm* Salzsäure zu, läßt jeweils bedeckt über Nacht stehen und zerkleinert die Substanz mit Hilfe eines Glasspatels weiter. Am 4. Tag werden die letzten 5 *ccm* Salzsäure zugesetzt, worauf der bis auf das Fett völlig pulverig zerfallene Rückstand nach mehrstündigem Stehen mit etwa 20 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad erst ½ Stde. bedeckt, später offen bis zur völligen Vertreibung des Chlors erwärmt wird. Die feste Substanz wird nach Abzentrifugieren mehrmals mit angesäuertem Wasser gewaschen [bei Anwesenheit von viel Fett muß dieses bei 0° abfiltriert werden[2])] und die so erhaltene Lösung wird wie bei der Quecksilberbestimm-

[1]) Ein Jodgehalt der Probe stört das Verfahren. — [2]) Fett wird bei dem Aufschluß fast nicht angegriffen, gibt aber seinen Quecksilbergehalt offenbar größtenteils ab. Zur exakten Analyse von Fett wird dieses in einer Art Lampe verbrannt und das in den Verbrennungsprodukten enthaltene Quecksilber mit flüssiger Luft kondensiert.

ung in Harn weiterverarbeitet. Zur Prüfung der Methode wurden bekannte Mengen Quecksilber zu Nierensubstanz gebracht, die mit annähernd der gleichen Genauigkeit wie in den früheren Fällen bestimmt werden konnten. Da es sich bei diesen Untersuchungen mitunter um geringste Mengen Quecksilber handelt, sind alle Fehlerquellen, so der Quecksilbergehalt der Luft, des destillierten Wassers, des Filtrierpapiers und der Reagenzien zu beachten. Besonders Salzsäure ist im allgemeinen sehr schwer quecksilberfrei zu erhalten. Ferner haben Glas und Quarz die Eigenschaft, den Lösungen Quecksilber zu entziehen, was beim Aufbewahren von Analysen- und Prüflösungen zu berücksichtigen ist.

Beiträge zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Quecksilbers liegen auch von N. D. Costeanu[1]) vor. Das Verfahren beruht darauf, daß ein mit QuecksilberII- oder QuecksilberI-salzlösung getränktes Filtrierpapier beim Aufbringen eines Reagenstropfens einen charakteristischen Tüpfelfleck zeigt. Von verschiedenen Reagenslösungen, wie z. B. ZinnII-chlorid, Goldchlorid, Natriumcarbonat, Ammoniak, Schwefelwasserstoff-Wasser und Jodwasserstoffsäure zeigte letztere die besten Ergebnisse. Zur Darstellung der Jodwasserstofflösung leitet man unter häufigem Rühren Schwefelwasserstoff in eine Aufschlämmung von gepulvertem Jod in Wasser. Nach Verschwinden des Jods wird vom Schwefel abfiltriert und der Überschuß an Schwefelwasserstoff durch Erwärmen vertrieben (Prüfung mit Bleisalzlösung!). Wenn das Reagens unter dem Einfluß von Licht und Luft wieder Jod ausscheidet, wird neuerlich mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die quantitative Auswertung der Reaktion erfolgt mit Hilfe von Vergleichslösungen (etwa 5 mit einem Gehalt von 4, 3, 2, 1 und ½ *mg* Quecksilber im Kubikzentimeter), mit denen man Filtrierpapierstreifen tränkt und diese trocknet. Auf den Papieren wird mit je einem Tropfen der Reagenslösung (Tropfröhrchen!) eine Vergleichsskala erzeugt. Bei Verwendung von QuecksilberII-chlorid entstehen Flecken mit rot-gelblichen Rändern (HgJ_2), die in der Mitte zunächst farblos bleiben und später gelb werden. Aus der Oberfläche des Filtrierpapiers, dem Volumen und dem Gehalt der zur Tränkung verbrauchten, eben die Reaktion noch zeigenden Lösung und der Ausdehnung des Farbfleckes ergibt sich eine Empfindlichkeit von 0,005 *mg*. Zur Untersuchung von QuecksilberI-Lösungen stellt man eine Vergleichsskala aus mit QuecksilberI-nitrat getränkten Papieren her, wobei die Farbflecken infolge des gebildeten QuecksilberI-jodids grün-gelbliche Ränder aufweisen. Eine Lösung unbekannten Quecksilbergehaltes konzentriert oder verdünnt man zuerst auf ein bestimmtes Volumen[2]), mischt gut durch und tränkt damit sorgfältig ein Stück Filtrierpapier, das man nachher an der Luft oder im Trockenschrank trocknet. Auf dieses Papier bringt man einen Tropfen Reagens und vergleicht mit einer auf gleiche Weise frisch hergestellten Skala. Aus den bekannten Kon-

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 136 (1938). — [2]) Den Quecksilbergehalt eines Bleisalzes bestimmt man z. B. so, daß man das Blei abtrennt, das Quecksilber in Chlorid überführt und dieses in 0,5 *ccm* Wasser löst, worauf man den Gehalt der Lösung ermittelt.

zentrationen der Vergleichslösungen kann der Quecksilbergehalt ermittelt werden. Die Methode ermöglicht zudem eine exakte Unterscheidung von QuecksilberI- und QuecksilberII-verbindungen und kann auch für Makrobestimmungen herangezogen werden, wenn durch Verdünnen auf 100 oder 1000 *ccm* der Bereich der gut unterscheidbaren Farbflecken erreicht wird. Edith Kroupa.

Mikroanalyse von Kobalt. Über die Mikrobestimmung des Kobalts mit Anthranilsäure liegen zwei Veröffentlichungen von P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Corbaz vor. In der ersten Arbeit[1]) wird auf Grund der von H. Funk und M. Ditt[2]) angegebenen Makromethode ein Mikrobestimmungsverfahren unter Verwendung von Mikrofilterbechern beschrieben. Das Reagens wird durch Lösen von 0,2 *g* Anthranilsäure p. a. in 1,6 *ccm* n-Natronlauge, Verdünnen mit 8 *ccm* doppelt destilliertem Wasser, Filtrieren und Einstellen der Lösung (durch Zusatz von 6—7 Tropfen 5%iger Essigsäure) auf einen p_H-Wert von 6 bereitet[3]). Man erhält so 10 *ccm* einer 2%igen fast farblosen Reagenslösung, die in einer braunen Flasche im Dunkeln aufbewahrt und jeden zweiten Tag frisch bereitet wird. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 2 *ccm* der neutralen oder sehr schwach sauren (nicht essigsauren) Lösung[4]), die 0,1—4 *mg* KobaltII enthalten darf, in einen Jenaer Mikrofilterbecher G4, erhitzt auf einem Kupferblock von 170° zum Sieden und fügt tropfenweise den für die zu bestimmende Menge Kobalt nötigen Überschuß an Reagens zu, wobei für 1—4 *mg* 90—130% (entsprechend 0,5 *ccm* Reagens je 1 *mg* Kobalt), für 0,2—1 *mg* 330—335% (entsprechend 0,1 *ccm* je 0,1 *mg*) und für Mengen unter 0,2 *mg* 600—770% (entsprechend 0,16—0,2 *ccm* je 0,1 *mg*) angewendet werden. Man schwenkt um, erwärmt neuerlich zum beginnenden Sieden und läßt 10 Min. absitzen. Dann wird filtriert, einmal mit 2 *ccm* einer 0,2%igen Lösung von Natriumanthranilat und anschließend zweimal mit 1 *ccm* Alkohol gewaschen und 15 Min. in einem für Filterbecher konstruierten Trockenschränkchen[5]) bei 120—130° unter leichtem Ansaugen getrocknet. Nach Abkühlen außerhalb des Trockenschrankes wird feucht und trocken abgewischt, 15 Min. auf einem Nickelblock neben der Waage und 5 Min. auf einem Block in der Waage belassen und nach 5 Min. langem Stehen auf der Waagschale in der 25. Minute gewogen. Der rosarote krystalline Niederschlag entspricht der Formel $Co(C_7H_6O_2N)_2$. 0,121—4,044 *mg* Kobalt konnten sehr genau bestimmt werden (größte Abweichung vom theoretischen Wert +0,005 *mg* bei einer Menge von 4,044 *mg* Kobalt). Die Reinigung der Filterbecher erfolgt durch verdünnte Salzsäure und nachfolgendes Waschen mit Wasser und Alkohol.

---

[1]) Mikrochim. Acta **2**, 314 (1937). — Compt. rend. Séances Soc. Phys. Hist. natur. Genève **54**, 96 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 479 (1939). — Arch. Sci. physiques natur. [5] **19**, (142) 156, 160 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3365, 3366 (1938). — [2]) Diese Ztschrft. **93**, 241 (1933). — [3]) Der p_H-Wert wird in einem aliquoten Teil der Lösung mit Hilfe des Merckschen Universalindikators kontrolliert. — [4]) Nach H. Gotô, Journ. Chem. Soc. Japan **55**, 1156 (1934) erhält man vom p_H-Wert 4,41 an eine quantitative Fällung. — [5]) Hergestellt von der Firma P. Haack, Wien IX.

Die Ausführung der Bestimmung mit Hilfe der Preglschen Methodik und nach der Technik von Emich sowie der Einfluß fremder Salze sind Inhalt der zweiten Veröffentlichung[1]). Zur Durchführung der Bestimmung mit dem Preglschen Filterröhrchen bringt man 5 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Lösung (ausgenommen Essigsäure und Salpetersäure!), die 2—6 *mg* KobaltII enthalten, in ein Jenaer Proberöhrchen (10—15 *cm* hoch, 37 *mm* Durchmesser) und erhitzt bis zum Kochen, wobei man durch entsprechende Einstellung über einem Drahtnetz eine Überhitzung ausschließt. Sodann stellt man das Probegläschen beiseite, fügt tropfenweise 2%iges Reagens zu[2]) [bei 2 *mg* Kobalt 0,5—0,69 *ccm* je Milligramm, entsprechend einem Überschuß von 115—200% bzw. bei 6 *mg* 0,69 *ccm* je Milligramm, entsprechend 200% Überschuß[3])], schwenkt um und erhitzt unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie zuvor bei zeitweiligem Schütteln bis zum beginnenden Sieden. Man läßt 15 Min. absitzen, wobei während der letzten 5 Min. mit Wasser gekühlt wird, filtriert unter leichtem Ansaugen über ein Jenaer Filterröhrchen G 3 oder G 4 und wäscht 1—2mal mit 1 *ccm* 0,2%iger Natriumanthranilatlösung (auf das 10fache verdünntes Reagens), dann zweimal mit 1 *ccm* Alkohol und sammelt schließlich den Niederschlag unter Waschen mit 7 *ccm* Alkohol mittels einer in eine Capillare eingesetzten Schnepfenfeder quantitativ auf dem Filterröhrchen. Die Feder wird dann mit 1 *ccm* Alkohol abgespült und das Filtrat, nachdem man sich überzeugt hat, daß es klar ist, verworfen. Hierauf werden die Wände des Filterröhrchens noch zweimal mit 1 *ccm* Alkohol gewaschen, sodaß die Gesamtmenge des verwendeten Alkohols 12 *ccm* beträgt. Das Filterröhrchen wird abgewischt, dann mit einem kleinen wattebeschickten Luftfilter versehen an eine Pumpe angeschaltet und nach Einbringen in einen Trockenblock[4]) unter leichtem Ansaugen bei 125° (Innentemperatur des Rohres), und zwar der den Niederschlag enthaltende Teil 10 Min., der Stiel des Röhrchens 5 Min., getrocknet. Darauf entfernt man das Luftfilter, läßt einen Augenblick außerhalb des Blockes auskühlen, wischt wie gewöhnlich mit feuchtem Flanell und nachher mit zwei Lederläppchen ab, läßt 15 Min. neben der Waage und 5 Min. auf der Waage angleichen und wägt in der 20. Minute. Zur Ermittlung des Kobaltgehaltes multipliziert man das Gewicht des Niederschlages mit 0,17803. Eine Bestimmung dauert etwa 3 Stdn. Bei 14 angeführten Testversuchen erreicht der Fehler in den ungünstigsten Fällen etwa 0,5%. Soll die Bestimmung mit Emichschen Filterstäbchen durchgeführt werden, so bringt man 2 *ccm* der Kobaltlösung (enthaltend 1—4 *mg* Kobalt) in einen 55 *mm* hohen Jenaer Mikrobecher von 18 *mm* Durchmesser, erhitzt auf einem auf 170° gehaltenen Kupferblock zum Sieden und fällt dann tropfenweise mit 2%igem Reagens (0,5 *ccm* je Milligramm Kobalt, entsprechend etwa 115% Überschuß). Man schwenkt um, erhitzt zum

[1]) Mikrochemie **27**, 85 (1939). — [2]) Siehe das vorhergehende Referat. — [3]) Beträgt das Anfangsvolumen für die gleichen Kobaltmengen 10 *ccm*, so muß der Überschuß in allen Fällen 300% betragen, entsprechend 0,92 – 1 *ccm* je Milligramm. — [4]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 74 (1930).

Sieden, läßt $^1/_4$ Stde. absitzen (unter Kühlen mit Wasser während der letzten 5 Min.), filtriert mit Hilfe eines Porzellan- oder Jenaer Glasfilterstäbchens G 3 mit leichtem Unterdruck, wäscht zweimal mit 1 *ccm* der 10fach verdünnten Reagenslösung, zweimal mit 1 *ccm* Alkohol und trocknet Becher und Stäbchen 30 Min. in einem Trockenschrank nach A. A. Benedetti-Pichler[1]) bei 125° Innentemperatur unter leichtem Ansaugen mit der Pumpe. (Vor dem Trocknen entfernt man den in der Kuppe des Glasfilters verbliebenen Alkohol vorteilhaft durch leichtes Ansaugen, nachdem der Becher samt dem Filter in Wasser von 50—60° eingestellt wurde, da andernfalls der im Trockenschrank siedende Alkohol durch Lösen des Niederschlages Verluste verursachen kann.) Man läßt 15 Min. im Rohr außerhalb des Trockenschrankes abkühlen, wischt den Becher wie üblich feucht und trocken ab, läßt 15 Min. neben, 5 Min. in und 5 Min. auf der Waage stehen und wägt in der 25. Minute. Diese Art der Bestimmung dauert ebenfalls etwa 3 Stdn. Die Fällung kann auch in einem ganz glasierten Porzellantiegel durchgeführt werden, der dann 15 Min. in einem gewöhnlichen Trockenschrank getrocknet und anschließend 15 Min. abgekühlt wird. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben. Nach diesem Verfahren konnten Mengen von 1,011—4,044 *mg* Kobalt auf wenige Gamma genau bestimmt werden. Als einfachstes Verfahren empfehlen die Verfasser die Methodik der Mikrofilterbecher, während die Arbeitsweise nach Pregl wohl nur bei größeren Volumen und Kobaltgehalten Anwendung finden wird, da sie am schwierigsten zu handhaben ist. Bei Vorliegen einer schwach sauren Lösung neutralisiert man durch tropfenweisen Zusatz einer 1%igen Natriumcarbonatlösung und löst die entstandene Trübung in 1—3 Tropfen Salzsäure (1:200). Stark saure Lösungen werden zur Trockne verdampft und mit doppelt destilliertem Wasser [gegebenenfalls unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure (1:200)] aufgenommen. Zahlreiche Versuche in Gegenwart von Salzen zeitigten folgende Ergebnisse: Mengen unter 0,8 *mg* Natriumacetat stören ebenso wie selbst 616 *mg* Natriumchlorid und 270 *mg* Ammoniumchlorid nicht, während große Mengen Kaliumchlorid schaden (die 10fache Menge, bezogen auf das Kobalt, beeinträchtigt die Bestimmung noch nicht). Auch wirkt die Anwesenheit einer größeren als der in bezug auf das Kobalt 40fachen Menge Natriumsulfat nachteilig im Sinne zu hoher Resultate. Kaliumsulfat ist wenig löslich und stört, abgesehen von einer etwa nötigen Volumenvermehrung, nicht. Bei Gegenwart von Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat ergeben sich zu niedrige Werte. Trotzdem schaden Nitrat-Ionen in einer Menge, wie sie z. B. bei der Bestimmung von Kobaltnitrat vorliegen, nicht! Da der Reagensüberschuß der vorhandenen Menge Kobalt entsprechend bemessen werden muß, stellt man den annähernden Gehalt der zu untersuchenden Lösung durch einen Vorversuch fest. Dazu bringt man zweckmäßig 2 *ccm* der neutralen Kobaltlösung in ein Pyrexprobegläschen (90 *mm* hoch, 15 *mm* Durchmesser), senkt dieses in ein kochendes Wasserbad ein und fügt

[1]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 6 (1929); vgl. diese Ztschrft. 82, 246 (1930); F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 66 (1931).

0,2 *ccm* Reagens zu. Man erhitzt unter Umschwenken 2 Min., zentrifugiert und erhitzt neuerlich, möglichst ohne die Lösung zu bewegen. Nun setzt man wieder 0,2 *ccm* Reagens zu, erhitzt, sofern sich eine Trübung zeigt, 2 Min., zentrifugiert und wiederholt die Operation, bis ein Reagenszusatz keine Fällung mehr hervorruft. Dann kühlt man 10 Min. in fließendem Wasser, filtriert durch ein trockenes Filter und prüft das Filtrat durch einen Reagenszusatz von 0,1 *ccm* auf etwa noch vorhandenes Kobalt. Von der zugesetzten Reagensmenge zieht man 0,1 *ccm* ab und ermittelt aus dem korrigierten Volumen den ungefähren Gehalt. Für Mengen unter 1 *mg* wird allerdings ein derartiger Vorversuch sehr unsicher, und man wird sich in solchen Fällen durch Probieren an eine genaue Bestimmung herantasten müssen.

Eine mikrogravimetrische Kobaltbestimmung mit α-Nitroso-β-naphthol wird von F. Hecht und F. Korkisch[1]) beschrieben. Es gelang nach dem Vorbild der von C. Mayr und F. Feigl[2]) ausgearbeiteten Kobaltfällung, bei der das formelreine Innerkomplexsalz $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co \cdot 2\,H_2O$ gefällt und nach dem Trocknen bei 130° ausgewogen wird (der Kobaltgehalt beträgt 9,64%), ein Mikroverfahren zur Kobaltbestimmung in reinen Lösungen festzulegen. Die Fällung wird in einem ganz glasierten, vorher mit Porzellanfilterstäbchen gewogenen Porzellantiegel ausgeführt, in dem man die Kobaltchloridlösung zur Trockne verdampft und den Rückstand in einigen Tropfen Wasser aufnimmt. Zu der Lösung fügt man 2 Tropfen Perhydrol (0,05 *ccm*) und einen Tropfen n-Natronlauge, bedeckt sofort mit einem Uhrglas und versetzt, nachdem die heftige Reaktion vorüber ist, mit einer nach dem vorhandenen Kobalt bemessenen Menge an Eisessig (für 0,1—0,5 *mg* Kobalt 1,5 *ccm*, für 0,5—3 *mg* 3 *ccm*; mehr kann im Porzellantiegel von 25 *ccm* Inhalt nicht gut bestimmt werden), wodurch das entstandene Kobalt III-hydroxyd in Lösung geht. Größere Mengen erfordern gelindes Erwärmen bis zu einigen Minuten. Nach Verdünnen mit heißem Wasser (bei Anwesenheit von 0,1—0,5 *mg* Kobalt mit 2—2,5 *ccm*, bei 0,5—3 *mg* mit 4—5 *ccm* Wasser) wird das Uhrglas abgespült und die Lösung unter zeitweiligem Umschütteln je Milligramm Kobalt mit 1 *ccm* einer 2%igen Lösung von α-Nitroso-β-naphthol in 70%iger Essigsäure[3]) gefällt. Man bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas und stellt ihn in einen mit Thermometer und einer für den Tiegel passenden Bohrung versehenen Aluminiumblock, der auf 125—130° erhitzt wird (die Flüssigkeit beginnt bei dieser Temperatur gelinde zu sieden). Die Fällung wird 5—7 Min. bei dieser Temperatur gehalten, worauf man sie abkühlen läßt. Die klar erscheinende Flüssigkeit wird mit Hilfe des Filterstäbchens vom zusammengeballten Niederschlag abgesaugt und dieser 3mal mit je 0,5 *ccm* 30%iger Essigsäure[4]) und 4mal mit der gleichen Menge heißen Wassers nachgewaschen. Der Tiegel

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 313 (1938). — [2]) Diese Ztschrft. **90**, 15 (1932). — [3]) 0,2 *g* Reagens werden in 7 *ccm* Eisessig gelöst, worauf man 3 *ccm* heißes Wasser zusetzt und filtriert. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt und ist höchstens 5 Tage haltbar. — [4]) Dieser Prozentgehalt der Waschessigsäure ergibt sich aus der Beschreibung der Methode bei F. Hecht und J. Donau, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 196 (1940).

und der obere Teil des Filterstäbchens werden feucht und trocken abgewischt und bei 130° je nach der vorhandenen Niederschlagsmenge bis zu mehreren Stunden getrocknet. Zur Reinigung der Fällungsgeräte eignet sich heiße Chromschwefelsäure. Sieben Testversuche mit 0,154 bis 2,958 *mg* Kobalt ergaben 5 γ als maximale Abweichung. Da es den Verfassern nicht gelang, Bedingungen zu ermitteln, die bei der Trennung von Nickel, Zink oder Aluminium auf 1% reproduzierbare Resultate ergeben hätten (die Werte fielen bis zu 5% zu hoch aus!), halten sie die Bestimmung außer in Fällen, wo es sich um geringste Prozentgehalte, wie z. B. bei der Gesteinsanalyse, handelt, als Trennungsmethode für ungeeignet. In dem genannten Fall kann für die aus 2 *g* Mineral isolierten wenigen Hundertstelprozente Kobalt und Nickel die Trennung in einem aliquoten Teil der Chloridlösung so durchgeführt werden, daß nach der Oxydation in alkalischer Lösung 4 *ccm* Eisessig und 4 *ccm* heißes Wasser zugesetzt werden. Die Fällung erfolgt dann mit 0,5 *ccm* Reagens.

Edith Kroupa.

Eine Mikrobestimmung von Kobalt und Kupfer von I. M. Korenman, A. M. Lyssenko und Ch. W. Morduschenko[1]) beruht auf der Bildung der Mischkrystalle von Zink-QuecksilberII-rhodanid: $Zn[Hg(CNS)_4]$ und von Kobalt- bzw. Kupfer-QuecksilberII-rhodanid: $Co[Hg(CNS)_4]$ bzw. $Cu[Hg(CNS)_4]$. Setzt man der zu untersuchenden Lösung etwas Zink und Ammonium-Quecksilber-Rhodanid zu, so fällt bei Anwesenheit von KobaltII ein mehr oder minder intensiv bläulich gefärbter Niederschlag, während bei Gegenwart von KupferII eine violette Fällung entsteht. Ein Vergleich mit vorher bereiteten Standardniederschlägen ermöglicht eine schnelle Bestimmung der vorhandenen Mengen, die von den Verfassern als genügend genau bezeichnet wird. Edith Kroupa.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. A. Grohmann-Mainz.

Literatur. H. Holthöfer und A. Juckenack, Lebensmittelgesetz. Zweite Auflage, Band II. Nach dem Stande vom 15. Februar 1941 bearbeitet vom Mitverfasser Holthöfer. XXIII, 807 Seiten und 14 Seiten Ergänzungen (Lebensmittelrechtliche Verlautbarungen, die in der Zeit vom 16. Februar bis 6. April 1941 veröffentlicht sind). Carl Heymanns Verlag, Berlin 1941. Preis geb. RM. 26.—.

Der bekannte Kommentar zum Lebensmittelgesetz vom 5. Juli 1927, auf dessen erste Auflage an dieser Stelle[2]) hingewiesen worden ist, erscheint in der zweiten Auflage in zwei Bänden. Der erste Band ist bereits im Jahre 1933 zur Ausgabe gelangt[3]). Ein Ergänzungsband[4]) hat ihn im

[1]) Betriebslaboratorium (russ). **6**, 682 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 731 (1938) — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **72**, 331 (1927). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 49 (1933). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 378 (1936).

Jahre 1936 auf den Stand Mitte Januar 1936 gebracht. Und nun liegt der zweite Band vor, der die heute geltende Fassung (vom 17. Januar 1936) des Lebensmittelgesetzes von 1927, dieses selbst und das Änderungsgesetz nebst der amtlichen Begründung und im Anschluß daran Ergänzungen der im ersten Band enthaltenen Erläuterungen zum Lebensmittelgesetz bringt. Hieran schließen sich die Vorschriften über Durchführung und räumlichen Geltungsbereich des Lebensmittelgesetzes, besondere Vorschriften für einzelne Gruppen von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen, sonstiger für Lebensmittelrecht und Lebensmittelverkehr wichtiger Rechtsstoff und ein Nachtrag. Ergänzungen bringen in einem eingelegten 14 Seiten starken Heftchen das Buch auf den Stand vom 6. April 1941.

Das Werk, das zum unentbehrlichen Rüstzeug des deutschen Lebensmittelchemikers gehört, ist ein zuverlässiger Führer durch das deutsche Lebensmittelrecht, dessen Benutzung durch das eingehende Sachverzeichnis wesentlich erleichtert ist. Dem verdienten Verfasser werden die zahlreichen Benutzer für seine große und mühevolle Arbeit Dank wissen.

R. Fresenius.

Wein. Über das Vorkommen von Aceton und seine Bestimmung in Weinalkoholen berichten Chelle, Dubaquié und Vitte[1]). Die Bestimmung des Acetons durch Fällung als Quecksilberverbindung und Freimachung durch Destillation verläuft sehr befriedigend; Aldehyde und NH_4-Verbindungen stören nicht. Sind große Mengen sekundärer Alkohole vorhanden, dann werden die Ergebnisse durch Bildung einer Ketonverbindung aus den gleichen Alkoholen zu hoch, doch übersteigt der Fehler bei Einwirkung des Neßlerschen Reagenses zwischen 1 bis 1,5 Stdn. bei Isopropylalkohol nicht 4,8%, bei Isobutylalkohol nicht 0,20%. Das Verfahren ist der direkten Acetonbestimmung vorzuziehen. Die Analysenergebnisse von Weinbränden sind im Original einzusehen.

L. Colombier und E. Clair[2]) verwenden zur Vermeidung der vielen Nachteile der metallischen Kühler bei der Bestimmung des Alkoholgehalts von Wein einen Apparat ganz aus Glas und empfehlen den Apparat von A. Hanak[3]), bei dem die Destillation in einer nahezu völlig abgeschlossenen Atmosphäre erfolgt. Die Ergebnisse sind oft um $^1/_{10}$, bisweilen um $^2/_{10}$ höher als die mit den bisher üblichen Apparaten erzielten Werte. Noch größer ist der Unterschied bei Weinen mit höheren Alkoholgehalten. (Die deutschen Laboratorien arbeiten schon lange mit Glasapparaten. A. Gr.)

Zur Bestimmung des Methylalkohols in alkoholischen Erzeugnissen erwärmt John B. Wilson[4]) die Probe im Glycerin-Bestimmungsapparat von S. Zeisel und R. Fanto[5]) mit Phosphor und Jod, fängt die gebildeten Jodide CH_3J und C_2H_5J in einer Lösung von Trimethylamin in absolutem Alkohol auf, mit dem sie $(CH_3)_4NJ$ (I) und

[1]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux 74, 112 (1936). — [2]) Ann. falsific. 29, 411 (1936). — [3]) Chem. Ztg. 56, 984 (1932); vgl. diese Ztschrft. 95, 439 (1933). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 18, 477 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 390 (1936). — [5]) Diese Ztschrft. 42, 549, 554 (1903).

$(CH_3)_3C_2H_5NJ$ (II) bilden. Die Verbindung I ist bei 25° in 100 *ccm* absoluten Alkohols zu 0,04, die Verbindung II zu 4,165 *g* löslich. Die Verbindung I kann somit als Niederschlag quantitativ abgetrennt und gewogen werden. Einzelheiten des Verfahrens, des Apparates und der Maßnahmen zur Ausschaltung störender Beimengungen müssen im Original eingesehen werden.

L. C. E. Kniphorst und C. I. Kruisheer[1]) haben sich eingehend mit der Bestimmung von 2,3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol und Diacetyl in Gärungsprodukten und Wein beschäftigt. Die drei genannten Körper können bei der fermentativen Zuckerzersetzung auftreten. Bei der alkoholischen Gärung findet infolge des niedrigen Oxydations-Reduktionspotentials nur die Bildung von Butylenglykol statt; nur wenn die Lösung während der Gärung stark durchlüftet wird, kann Acetylmethylcarbinol nachgewiesen werden. Kniphorst und Kruisheer fanden in den bisher von ihnen geprüften Weinen niemals Diacetyl oder Acetylmethylcarbinol. Je nachdem bei der Herstellung verschiedener Weintypen eine mehr oder weniger intensive Gärung stattgefunden hat, wird man also einen höheren oder niedrigeren Butylenglykolgehalt erwarten können. Die Heranziehung der Butylenglykolbestimmung zur Weinanalyse kann sich in manchen Fällen als wertvoll erweisen. Kniphorst und Kruisheer regen an, zu untersuchen, inwieweit Butylenglykol- und Glyceringehalt parallel zu einander verlaufen; es wäre von Vorteil, wenn die unbequeme und weniger zuverlässige Glycerinbestimmung durch eine Butylenglykolbestimmung ersetzt werden könnte. Die Methoden der Bestimmung des Diacetyls als Nickeldimethylglyoxim, der Oxydation des Acetylmethylcarbinols und des 2,3-Butylenglykols zu Diacetyl wurden nachgeprüft. Als vorläufige Methode zur Bestimmung des Butylenglykols im Wein wird unter der Voraussetzung, daß Acetylmethylcarbinol und Diacetyl nicht zugegen sind, folgende Arbeitsweise angegeben:

25 *ccm* Wein werden in einem mit Vigreuxschem Aufsatz[2]) von etwa 20 *cm* Länge und einem Kühler versehenen 100 *ccm*-Kölbchen in einen Meßzylinder destilliert, bis 17—18 *ccm* übergegangen sind und der Alkohol vollständig entfernt ist. Man leitet dann zum Ausspülen während kurzer Zeit Wasserdampf von oben durch den Aufsatz, spült den Rückstand in ein 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen und unterwirft ihn der Einwirkung von Brom[3]), indem man 3—5 *ccm* Brom zusetzt und umschüttelt, bis das Brom sich nahezu ganz gelöst hat. Hierauf wird das Kölbchen mit einem Rückflußkühler verbunden (Glasschliffverbindung von Kölbchen und Kühlerrohr ist vorteilhaft) und in ein auf 70—80° erhitztes Wasserbad getaucht. Nach Umschütteln während ½ Min. wird das Kölbchen genau 20 Min. lang auf 70—80° weiter erwärmt. Dann wird das Wasserbad durch eine Schale mit kaltem Wasser ersetzt und das Innere des Kühlers mit wenig Wasser ausgespült.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 1 (1937). — [2]) H. Vigreux, vgl. diese Ztschrft. **79**, 295 (1930). — [3]) Während der Brombehandlung soll die Lösung möglichst vor Einwirkung des Sonnenlichts geschützt werden.

Zur Bindung des Bromüberschusses wird pulverisiertes EisenII-sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$; etwa 2,5 *g*) bis zum Verschwinden von Farbe und Geruch des Broms zugefügt; dann werden noch weitere 5 *g* EisenII-sulfat und etwa 20 *ccm* 30%ige EisenIII-chloridlösung zugegeben. Die Brommenge soll so gewählt werden, daß schließlich 3—5 *g* EisenII-sulfat zur Bindung des Broms nötig sind. Man setzt dann noch weitere 5 *g* EisenII-sulfat zu. Je 0,1 *ccm* Bromüberschuß entspricht etwa 1 *g* EisenII-sulfat und 2 *ccm* 30%iger EisenIII-chloridlösung. Es werden nur noch so viele Kubikzentimeter 30%iger EisenIII-chloridlösung zugegeben, daß die ganze Menge EisenIII-salz 25 *ccm* 30%iger EisenIII-chloridlösung äquivalent ist.

Das nun durch Oxydation mit Brom und Eisensalz aus dem Butylenglykol über Acetylmethylcarbinol gebildete Diacetyl wird in Dimethylglyoxim übergeführt und dieses mit einigen Abänderungen nach H. Schmalfuß und Hildegard Rethorn[1]) als Nickeldimethylglyoxim gefällt und gewogen: In einen Fraktionierkolben von 250 *ccm* mit niedrigem Ansatzrohr bringt man die Lösung, die 5—50 *mg* Diacetyl enthalten soll, und 25 *ccm* Wasser. Man schließt den Kolben mit einem Gummistopfen, dessen untere Fläche mit einem Durofixhäutchen versehen (paraffiniert) ist, und verbindet Kolben, Kühler und Einmündungsrohr mit gut schließendem Gummistopfen. Das Einmündungsrohr soll gerade unter der Oberfläche des Reagenses, das sich in einem eisgekühlten Erlenmeyerkolben von 200 *ccm* befindet, ausmünden. Zur Herstellung des Reagenses mischt man 25 *ccm* Wasser, 6 *ccm* 10%ige Lösung von Nickelchlorid $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ (oder 3 *ccm* 10%ige Lösung von Nickelchlorid $NiCl_2$), 2 *ccm* 20%ige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und 5 *ccm* 20%ige Ammoniumchloridlösung. Nachdem 30 *ccm* innerhalb von etwa 30 Min. abdestilliert sind, fügt man tropfenweise unter Umschwenken 0,5 *ccm* 20%iges Ammoniak zu. Ist mehr als 10 *mg* Diacetyl vorhanden, so schlägt die Farbe der Lösung in Gelb um, und der rote Niederschlag scheidet sich bald ab. Wenn die Menge des Diacetyls 5 *mg* nicht übersteigt, was sich meistens nach Zufügen von 0,3 *ccm* der 20%igen Ammoniaklösung durch Ausbleiben einer Farbänderung (in Gelbgrün) verrät, so fügt man Ammoniak nicht mehr zu. Nun wird der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen und bis zum nächsten Morgen beiseite gestellt. Nach dieser Zeit wird der Kolben in ein kaltes Wasserbad gestellt, das zum Sieden erhitzt und darin noch 1½ Stdn. erhalten wird, dann abgekühlt und noch 1 Stde. lang in Eis gestellt. Der Niederschlag wird in einen Glassintertiegel (Schott & Gen. 1 G 3) filtriert und mit etwa 100 *ccm* eiskaltem Wasser ausgewaschen. Man erhitzt den Tiegel ½ Stde. lang im Trockenschrank auf 110°, läßt ½ Stde. im Exsiccator erkalten und wägt.

Butylenglykol = 0,624 × Nickeldimethylglyoxim.

Will man sich von der Abwesenheit von Acetylmethylcarbinol und Diacetyl überzeugen, so bestimmt man die Summe beider Verbindungen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 233 (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 315 (1936).

durch Destillation nach vorhergehender Oxydation mit 25 *ccm* 30%iger EisenIII-chloridlösung und 5 *g* EisenII-sulfat ($FeSO_4 . 7 H_2O$).

In einer Arbeit über die Extraktbestimmung in Wein kommen C. von der Heide und W. Zeisset[1]) auf eine Anregung von J. Alfa[2]) zurück, den Extraktgehalt durch direkte Wägung unter den Bedingungen der früheren amtlichen Vorschrift zu bestimmen, um auf eine Verfälschung des Weins mit Glycerin aufmerksam zu werden, und bringen durch theoretische Überlegungen und zahlreiche praktische Versuche die wissenschaftlichen Unterlagen für diese Stütze des Nachweises eines Glycerinzusatzes. Bei normalen Weinen ist der indirekte Extrakt in der Regel um 1,5—2 *g/l* höher als der direkte. Bei Weinen, die mit Glycerin verfälscht sind, nähert sich mit steigenden Glycerinzusätzen der direkte Extrakt dem indirekten; ja bei sehr großen Zusätzen (etwa von 6 *g/l* an) wird der direkte Extrakt sogar größer als der indirekte. Stark mit Glycerin verfälschte Weine liefern Extrakte, die abweichend von der Norm in der Hitze (im Wasserbad und Trockenschrank) halbflüssig bleiben und erst in der Kälte erstarren. Man darf sich aber nicht mit dem Gewicht des direkten Extraktes begnügen, muß vielmehr gemäß der amtlichen Vorschrift stets den indirekten Extrakt bestimmen, weil dieser jederzeit mit der erforderlichen Genauigkeit zu reproduzieren und der Unterschied zwischen direktem und indirektem Extrakt nur festzustellen ist, wenn beide Analysenwerte ermittelt werden. Zudem gibt die indirekte Extraktbestimmung, die auf der Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Extraktlösung beruht, in Verbindung mit dem spezifischen Gewicht des Weins und des alkoholischen Destillats mit Hilfe der Formel von Tabarié dem Analytiker die Sicherheit, richtig gearbeitet zu haben.

Ph. Malvezin[3]) befürwortet bei der Untersuchung trockener Weine und Nichtlikörweine die Extraktbestimmung durch Auffüllen des entgeisteten Weins mit Wasser und Dichtebestimmung nach der Formel von Dubrunfaut, die bei Gegenwart von viel Zucker durch die Koeffizienten von Blarez zu korrigieren ist.

M. Fatome[4]) hält die Anwendung des Perjodsäureverfahrens für sehr geeignet zur Bestimmung des Glycerins im Wein. Die Ergebnisse sind gegenüber früheren Verfahren leicht erhöht (richtiger). Alle störenden Stoffe lassen sich leicht beseitigen außer Butylenglykol, das aber nur geringste Fehler bedingt, weil es nur in Spuren vorhanden ist.

Mark M. Morris[5]) fand unter den flüchtigen Säuren in gesunden Weinen neben Essigsäure Spuren von Propionsäure, in kranken Weinen auch Spuren von Ameisensäure.

Nach Versuchen von P. Jaulmes[6]) haben die Extraktstoffe des Weins praktisch nur geringen Einfluß auf die Destillation der flüchtigen Säuren, der bei der Destillation mit Wasserdampf vernachlässigt

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 138 (1935). — [2]) Sitzungsber. Bezirksgruppe Baden-Hessen i. Verein d. Lebensm.-Chem. 6. 5. 1933 (Bensheim). — [3]) Ann. falsific. **27**, 290 (1934). — [4]) Ann. Fermentat. **1**, 291 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 553 1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. **27**, 1250 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3418 (1936). — [6]) Ann. falsific. **28**, 590 (1935).

werden kann. Eine Zurückhaltung durch Kolloide läßt sich schwer nachweisen, Weinsäure vermag in allen Fällen die flüchtigen Säuren frei zu machen. Klärung mit Calciumhydroxyd und Kochen ist unnütz und gefährlich, weil durch die Einwirkung des Calciumhydroxydes auf den Zucker des Weins flüchtige Säuren gebildet werden können.

J. S. Shoemaker[1]) beurteilt die Qualität von Trauben zum Frischgenuß und zur Herstellung von Traubensaft und Wein nach der Saftfärbung und dem Gehalt an Zucker und Säure. Zur Zuckerbestimmung verwendet er das Refraktometer, weil es zuverlässigere Werte für den Zuckergehalt gibt als die Bestimmung der Dichte.

Eine vollständige Bilanz und Verteilung der ionisierbaren Stoffe in Weinen gibt E. Bremond[2]) auf Grund der Analysen und Bilanzaufstellungen von drei algerischen Weinen.

Elisabeth Bischoff[3]) prüfte die Verfahren nach, die C. von der Heide zur Bestimmung von Kupfer und Zink in Traubenmost und Wein angegeben hat, und verwirft auf Grund der Versuchsergebnisse die ältere Methode[4]), weil sich nach dieser wohl das Kupfer bestimmen läßt, die Zinkbestimmung in manchen Fällen aber versagt. Die neuere Methode von C. von der Heide[5]) hat sich dagegen als durchaus brauchbar erwiesen.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Arsens in Most und Wein nach dem Verfahren von C. von der Heide[6]) stört, wie Elisabeth Bischoff[3]) bei der Nachprüfung feststellte, die Gegenwart von Salpetersäure. Zu deren Entfernung gibt die Verfasserin folgende abgeänderte *Vorschrift.*

Zunächst wird nach dem Analysengang von C. von der Heide gearbeitet bis zum Lösen des Sulfids. Nach der Lösung des Sulfids wird noch zwei- bis dreimal mit kleinen Mengen rauchender Salpetersäure abgedampft. Da durch die Oxydation von Schwefel und Schwefelwasserstoff immer Schwefelsäure vorhanden ist, kann man auf dem Wasserbad nicht vollständig zur Trockne abdampfen. Um die störende Salpetersäure völlig zu entfernen, bleibt das Becherglas mit dem Untersuchungsmaterial mehrere Stunden auf dem siedenden Wasserbad stehen und gleichzeitig wird mittels der Wasserstrahlpumpe dauernd Luft darüber hinweggesaugt, um die entstehenden Dämpfe zu entfernen. Dann wird das Becherglas noch kurz über freier Flamme geschwenkt, bis die ersten weißen Nebel von SO_3 entweichen. Die Schwefelsäure ganz abzurauchen, ist nicht zweckmäßig. Der Rückstand im Becherglas wird nun mit 5 *ccm* heißen Wassers aufgenommen, die Lösung kurz aufgekocht, neutralisiert und die Arsenbestimmung nach Sch. R. Zinzadze[7]) ausgeführt.

[1]) Ohio agric. Exp. Stat. Wooster. Bull. 550 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4821 (1936). — [2]) Bull. Soc. chim. de France [5] **4**, 296 (1937). — [3]) Beiträge zur Analyse des Weins. Sonderdruck 1934. Risse-Verlag Dresden-A 1; vgl. auch diese Ztschrft. **101**, 295 (1935). — [4]) C. von der Heide, diese Ztschrft. **66**, 24 (1925). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 341, 344 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 230, 231 (1934). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 341 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 230 (1934). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernährg. u. Düngung A, **16**, 129 (1930); vgl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930).

Zum Nachweis von Flavin in Weißweinen führt L. Genevois[1]) aus, daß Weißweine eine schwach weiße Fluorescenz besitzen, die teilweise durch Flavin und Lumiflavin bedingt ist[2]); auf Zusatz von Hydrogensulfit oder Alkali verhalten sich Weine wie verdünnte Flavinlösungen. Durch dreimalige Extraktion mit kaltem Trichloräthylen wird ein schwach gelber Extrakt von schwach blauer Fluorescenz erhalten. Im Wein bleibt eine fluorescierende Substanz zurück, die nach der Methode von R. Kuhn durch Bestrahlung in Lumiflavin übergeführt wird (löslich in Trichloräthylen). Lumiflavin und Flavin sind wahrscheinlich die wichtigsten fluorescierenden Stoffe im Wein.

Die kolloiden Erscheinungen im Wein werden von J. Ribéreau-Gayon[3]) nach angestellten Versuchen besprochen. Die im Wein als Schutzkolloide wirkenden Dextrane lassen sich durch Kollodiumfilter, teilweise auch durch gewöhnliche Filter abtrennen. Kolloide Weintrübungen sind: Ausfällung des Rotweinfarbstoffes bei niedriger Temperatur, Eisen III-phosphat in den Rotweinen auch in Verbindung mit Eisentannat, Eiweißtrübungen bei 25—30° einige Tage lang oder bei 70—80° für einige Augenblicke, Eisentrübung der Weißweine und die Kupfertrübung in geschwefelten Weißweinen. Auch die Geschwindigkeit des Absetzens von Hefe und Kaolin aus mit Dextran oder Gummi arabicum versetztem Wein wird durch Filtration beschleunigt. Der Mechanismus der Weinschönung mit Gelatine vollzieht sich unter dem Einfluß des Tannins durch Übergang eines positiv geladenen „Emulsoids" (Gelatine in Wein mit dem p_H-Wert 3) in ein negativ geladenes Suspensoid, das durch die Kationen koaguliert wird: daneben kann eine gegenseitige Ausfällung der Tannin-Eisen-Verbindung und der Gelatine stattfinden. Die Verzögerung der Ausflockung ist nach Versuchen mit Gummilösung um so stärker, je höher die Temperatur, je schwächer die Säure, je gerbstoffreicher der Wein ist und je länger man zwischen Zusatz von Gummi und Gelatine wartet. Der Anteil an gefällter Gelatine bei der Weinschönung ist unter sonst gleichen Umständen um so höher, je geringer der Zusatz an Proteid, je höher der Gerbstoffgehalt, je schwächer die Wasserstoff-Ionen-Konzentration und je niedriger die Temperatur ist. Weiß- und Rotweine zeigen nach Erhitzen und Wiedererkalten ganz ähnliches Verhalten wie nach Gummizusatz: Schwächere Gelatineflockung und Klärung, Verringerung der Absetzgeschwindigkeit von Kaolin und Hefen, Verminderung der Stärke der Kupfertrübung durch Reduktion. Durch Ultrafiltration des erhitzten Weins verschwinden diese Wirkungen, die also durch Bildung eines Schutzkolloides hervorgerufen sein müssen.

R. Martin und Castaing[4]) verwenden Casein als Schönungsmittel wirksam zur Vorbeugung und in gewissem Maße auch zur Heilung bei Weinen, welche gegen Maderisation empfindlich sind. Wegen der Schwierigkeit, rasch das Klärmittel im Wein zu verteilen, ist in kleinen Mengen zu arbeiten und zweckmäßig bei 10—15°. Mehr als 100 *g/hl* dürfen

[1]) Bull. Soc. chim. de France (5) **1**, 1504 (1934). — [2]) R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg und H. Kaltschmitt, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1452 (1934); vgl. diese Ztschrft. **117**, 292 (1939). — [3]) Bull. Soc. chim. de France (5) **3**, 603 (1936). — [4]) Ann. falsific. **27**, 340 (1934).

nicht zugegeben werden. Mit der Filtration nach der Schönung ist wenigstens 24 Stdn. zu warten. Durch die Caseinschönung kann der Wein so weit enteisent werden, daß der Bruch vermieden wird; Voraussetzung ist eine vorherige ausreichende Belüftung des Weins und rasche Verteilung des Caseins in der Flüssigkeit. (Durch die Einführung und Bewährung der Blauschönung wurde die Caseinschönung überflüssig und deshalb aus den erlaubten Kellerbehandlungsmitteln des deutschen Weingesetzes entfernt. A. Gr.)

Bei toxikologischen Untersuchungen über die Blauschönung des Weins prüften Chelle, Dubaquié und Turbet[1]) die Frage, ob ein mit KaliumeisenII-cyanid geschönter Wein Spuren dieses Salzes oder Blausäure in sonstiger Form enthält. Bei dem gebräuchlichen Blauschönungsverfahren bleiben keine Cyanverbindungen im Wein zurück. Höchstzulässig ist jene Menge KaliumeisenII-cyanid, die bei Filtration durch Papier nach 15 Min. nicht mehr mit Eisenalaun reagiert, vermindert um 4 *g* je 1 *hl*. Nach den Befunden der Verfasser ist die Ansicht, daß das Eisen im Wein in blockierter Form vorhanden ist, irrig[2]). Sie führen den Blausäurenachweis wie folgt: Aus 200 *ccm* Wein werden nach Zusatz von 10 *ccm* etwa 50%iger Schwefelsäure 100 *ccm* in eine Vorlage mit 5 *ccm* Natronlauge (1:3) destilliert; das Destillat wird mit 20 *ccm* etwa 50%iger Schwefelsäure angesäuert und daraus in einem besonderen, fortdauernd arbeitenden Apparat (siehe Original) die Blausäure durch dreistündiges Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes in 5 *ccm* n-Kalilauge übergetrieben. In dieser alkalischen Flüssigkeit weist man die Blausäure nach, indem man nacheinander zusetzt: 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, tropfenweise n-Schwefelsäure bis zur Entfärbung, warm gesättigte Natriumboratlösung bis zur Rötung, 3 Tropfen 2%ige EisenII-sulfatlösung, dann nach 5 Min., während deren die Flüssigkeit alkalisch bleiben muß, 7 Tropfen Salzsäure und nach ½ Stde. etwas Bariumchloridlösung; eine azurblaue Färbung des Niederschlags zeigt Blausäure an ($\geq 0{,}01\,mg$).

L. Ferré und A. Michel[3]) haben eingehend den chemischen Mechanismus des weißen Bruchs studiert. Die Zusammensetzung der Eisentrübung entspricht nahezu $FePO_4$; organische Beimischungen sind vorwiegend Proteine, Calcium wird nur in Spuren gefällt. Durch große Mengen Schönungsmittel, wie Casein 50 *g/hl*, werden im durchlüfteten Wein erhebliche Mengen Eisen adsorbiert, wenn die Schönung 3—4 Tage nach dem Durchlüften erfolgt. Bei Sekttrübungen kommt Auflösung der Trübung durch Reduktion des Eisens im Sonnenlicht in Betracht.

Zur Frage „Wie muß bei der Verbesserung der Moste und Weine die Zuckermenge berechnet werden" hat C. von der Heide[4]) eine Zusammenfassung von Theorie und Erfahrung gegeben. Die bei der Verbesserung nötige Zuckermenge hängt ausschlaggebend davon ab, welche Alkoholausbeute bei der Vergärung des Invertzuckers und der

[1]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **73**, 9 (1935). — [2]) J. Ribéreau-Gayon, Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **73**, 210 (1935). — [3]) Ann. falsific. **27**, 197 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 131 (1935).

Saccharose erzielt wird. Nach allgemeiner Ansicht schwankt diese Ausbeute zwischen 42 und 48%. Man wird meist keinen großen Fehler begehen, wenn man sich für die Mostverbesserung auf die Zahl 45% einigt, während für die Vergärung eine Ausbeute von 50% anzunehmen ist. Die vieltausendfache Erfahrung vieler Jahrzehnte hat gezeigt, daß bei der Annahme einer 45%igen Ausbeute wesentliche Überzuckerungen nicht vorkommen. Abweichungen können eintreten, und zwar besonders beim Hinaufzuckern auf hohe Mostgewichte. Deshalb wird die Warnung ausgesprochen, nicht auf die höchsten, gerade noch zulässigen Mostgewichte einzustellen. Verständigerweise wird man eine Spanne von etwa 5° Oechsle bzw. 5 *g/l* Alkohol als unbeabsichtigte Überschreitung zum Ausgleich der bei der Verbesserung nicht immer vermeidbaren Fehler zulassen, wie dies auch die hessischen Richtlinien[1]) vorsehen. Bei der Berechnung der Zuckermenge darf aber diese Spanne nicht mit in Rechnung gesetzt werden. C. von der Heide kommt zu dem Schluß, daß bei der Mostverbesserung für Trockenzuckerung 0,24 *kg*, bei nasser Zuckerung 0,22 *kg* Zucker zur Erhöhung des Mostgewichtes um 1° Oechsle zugesetzt werden sollten, um 100 *l* Gärgut zu erhalten. Bei der Umgärung von Wein sind bei Trockenzuckerung 0,21, bei nasser Zuckerung 0,20 *kg* zu verwenden. Damit ist der allgemein bekannten Tatsache Rechnung getragen, daß in den Mosten nicht nur der Gehalt an Zucker, sondern auch der Gehalt an Nichtzuckerstoffen je nach Sorte und Reife der Trauben außerordentlich schwankt und daß um so höhere Alkoholgehalte im Wein erhalten werden, je geringer der Gehalt an Nichtzuckerstoffen im Most ist. Zur Beantwortung der Frage, warum man bei der Vergärung weniger Zucker braucht als bei der Mostgärung, führt von der Heide an: es wird weniger Hefe neugebildet, also auch weniger Zucker als Aufbaustoff für die Hefe verbraucht; vielleicht entstehen auch weniger Nebenerzeugnisse, wie Glycerin usw.; infolge der ruhigeren Gärung treten weniger mechanische Verluste an Alkohol ein, da die Kohlensäure langsam und bei niedriger Temperatur aus dem Faß entweicht; endlich sind vielleicht bei der Umgärung fremde Organismen in sehr viel bescheidenerem Maße vorhanden als bei Beginn der Mostgärung, so daß ein kleiner Teil des Zuckers, den jene Organismen für sich verbrauchen würden, eingespart bleibt.

K. Bässler und Fr. Trauth[2]) befassen sich in einer Abhandlung mit der „Frage der Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt und deren Nutzanwendung bei der Verbesserung der Moste." C. von der Heide[3]) hat gegen die Schlußfolgerungen dieser Verfasser Stellung genommen, besonders gegen ihren Versuch zu beweisen, daß der bekannte Satz: „Soviel Grade Oechsle der Most zeigt, soviel Gramme Alkohol hat 1 *l* Wein" nur für das Mostgewicht 50° stimme; bei Mostgewichten unter 50° bekomme man stets weniger Alkohol, bei höheren aber erhalte man immer viel mehr Alkohol, und zwar um so mehr, je höher das Mostgewicht sei. C. von der Heide prüfte die Literaturangaben an Hand der

[1]) Verfügg. d. Hess. Min. f. Arbeit, Wirtschaft und Landwirtschaft 13758 v. 16. 10. 1929 (Zuckerung d. 1929er Weine). — [2]) Wein u. Rebe **16**, 107 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 254 (1935).

Originale kritisch nach; er betrachtet die in der Statistik gefundenen analytischen Zahlen vergleichend und führt zusammenfassend aus: Der grundsätzliche Fehler der Abhandlung liegt in der Annahme, daß der Nichtzuckergehalt aller Moste gleich hoch sei, etwa 10° Oechsle entspreche oder etwa rund 28 *g/l* betrage. Ebenso hat man bisher nie mit dem hohen Ausbeuteverhältnis von 47,5% an Alkohol gerechnet, sondern sich mit 45% begnügt. Die Behauptung, daß alle Moste etwa 10° Extraktstoffe, die nicht Zucker sind, enthalten, widerspricht allen bisherigen Erfahrungen. Vielmehr nimmt im allgemeinen mit dem Mostgewicht nicht nur der Zuckergehalt, sondern auch der Gehalt an Nichtzuckerstoffen zu. Die einzelnen Rebsorten weisen einen verschiedenen Gehalt an Nichtzuckerstoffen auf; ebenso sind die Jahresverschiedenheiten von Einfluß auf die Zusammensetzung der Moste, so daß z. B. in besonders trockenen Jahren stets verminderte Gehalte an Nichtzuckerstoffen festgestellt werden können. Der Satz: „Soviel Grade Oechsle der Most zeigt, soviel Gramm Alkohol hat 1 *l* Wein" stellt selbstverständlich nur eine Annäherungsformel dar, bei der stets mit einer gewissen Fehlergrenze gerechnet werden muß. Mit J. Alfa[1]) darf man diese Abweichung auf etwa 5° schätzen, so daß der Satz mathematisch formuliert nicht heißen darf: x° Oe. = x *g/l* Alkohol, sondern: x° Oe. = (x ± 5) *g/l* Alkohol. Es soll und kann heute besonders nach der Arbeit von Ernst Vogt[2]) nicht mehr bezweifelt werden, daß auch größere Abweichungen (bis zu 10 *g/l*) ausnahmsweise auftreten. Aber bestritten muß werden, daß solche Abweichungen von mehr als 5 *g/l* zu den normalen und regelmäßigen Erscheinungen gehören; sie sind vielmehr Ausnahmeerscheinungen, gebunden an eine besondere Witterung und vielleicht an besondere Traubensorten. Die Behauptung, daß mit steigendem Mostgewicht der Alkoholgehalt immer mehr nach oben abweiche, ist nicht richtig; sie gilt nur für Moste mit extrem niedrigen Gehalten an Nichtzuckerstoffen. Solche Moste kommen zwar vor, aber doch nur in ganz besonders heißen regenarmen Jahren: Sie sind die Ausnahmen, bilden aber nicht die Regel.

C. Warcollier und A. Le Moal[3]) berichten auf Grund von Zuckerungsversuchen über die Variationen der relativen Anteile an Saccharose, Glucose und Fructose in Apfelsäften während der alkoholischen Gärung und die Anwendung dieser Verhältnisse auf die Untersuchung von Apfelmosten und den Nachweis der mit Saccharose oder Invertzucker gezuckerten Moste und Apfelweine.

Nach O. Noetzel[4]) beruht der Nachweis von Wermutwein in weinhaltigen Getränken und von entwermutisiertem Wein einmal auf dem Nachweis des ätherischen Öls und dann auf dem Nachweis des Bitterstoffs. Die letztere Prüfung ist die wichtigere.

Arbeitsweise. Nachweis der ätherischen Öle. Etwa 300 *ccm* Wein werden mit Natriumchlorid gesättigt und mit Petroläther (nicht über 50° siedend) zweimal ausgeschüttelt. Zur Beseitigung einer etwa längere Zeit

[1]) Beratg. d. Reichsausschusses f. Weinforschg. in Bad Neuenahr 1932, S. 49. — [2]) Weinbau u. Kellerwirtsch. 9, 133 (1930). — [3]) Ann. falsific. 28, 517 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 71, 538 (1936).

bestehen bleibenden Emulsion können einige Tropfen Alkohol hinzugegeben werden. Man destilliert den Petroläther im Wasserbad bis auf einige Kubikzentimeter ab und beseitigt die letzten Anteile durch Einblasen von Luft. Bei Gegenwart von Wermutwein erhält man stets ein Gemisch von Wermutöl und anderen ätherischen Ölen. Die Anwesenheit von nicht zu geringen Mengen Wermutöl ist durch dessen eigenartigen Geruch erkennbar. Es empfiehlt sich, zum Vergleich die Aromastoffe aus Wermuttinktur durch Ausschütteln mit Petroläther herzustellen. Reiner Süßwein gibt bei diesem Verfahren einen Rückstand, der dem Geruch nach etwa an Honig erinnert. Von chemischen Reaktionen ist bemerkenswert, daß reines Wermutöl, in einigen Tropfen Alkohol gelöst, mit 3 Tropfen Vanillinlösung (2%) und 4 *ccm* rauchender Salzsäure versetzt, beim Erwärmen auf etwa 50° eine purpurrote bis rotviolette Färbung gibt. Diese Reaktion ist aber nicht charakteristisch, da eine ähnliche Färbung auch mit dem Ausschüttelungsrückstand von reinem Süßwein sowie mit anderen ätherischen Ölen auftritt. Bei reinem Wermutöl geht die rotviolette Färbung allerdings innerhalb 12 Stdn. in Violett über. Bei Süßwein dagegen erfolgt ein Farbenumschlag in dieser Zeit über Grün in Braun. Auf alle Fälle ist die Prüfung auf Bitterstoffe durchzuführen.

Nachweis der Bitterstoffe. Der Nachweis der Bitterstoffe beruht auf der Eigenschaft von Kohlepulver, diese neben Farb- und Aromastoffen zu adsorbieren. Aus der ausgewaschenen und getrockneten Kohle lassen sich die Bitterstoffe durch Chloroform extrahieren. Weiter gelingt es, durch entsprechende Reinigung den Wermutbitterstoff von den meisten anderen pflanzlichen Bitterstoffen zu trennen.

500 *ccm* der Flüssigkeit werden mit 6—7 *g* Eponitkohle[1]) angeschüttelt und in einer Porzellanschale 10 Min. unter Umrühren auf dem Wasserbad erhitzt, quantitativ in einen Kolben übergeführt und unter Umschütteln 6—8 Stdn. stehen gelassen. Dann wird mittels eines Büchner-Trichters von 6 *cm* Durchmesser durch eine dünne Asbestschicht unter schwachem Saugen der Wasserstrahlpumpe filtriert. Das Filtrat ist meist farblos. Die Kohle wird mit 150—200 *ccm* kaltem Wasser auf dem Trichter ausgewaschen, zum Schluß scharf abgesaugt und 2 Stdn. bei 100° getrocknet. Die Kohle wird zerrieben, mit dem Asbest in eine Hülse von Schleicher & Schüll gebracht und im Knöfel-Apparat auf dem Wasserbad extrahiert. Sind aromatische Bestandteile vorhanden (was meist der Fall ist), so erfolgt die Extraktion zunächst 3 Stdn. auf dem Wasserbad mit Petroläther, darauf nach dem Trocknen der Patrone unter Verwendung eines neuen Kölbchens 6—7 Stdn. mit Chloroform. Der Chloroformauszug wird im Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mittels Durchblasens von Luft von den letzten Anteilen des Chloroforms befreit. Es hinterbleibt in jedem Falle ein geringer, dickflüssiger, gelbgefärbter Rückstand. Man löst diesen in der Wärme in wenig Wasser unter Zusatz von 5 Tropfen 10%igem Ammoniak und verdünnt mit etwa 50 *ccm* Wasser. Dann gibt man zu der erhitzten Flüssigkeit 2,5 *ccm* Bleiessig und nach kurzem Stehen 5 *ccm* gesättigte

[1]) Bezogen von den Eponit-Werken, Ratibor.

Natriumsulfatlösung hinzu, läßt absetzen und filtriert. Das Filter wird zweimal mit 10 *ccm* Wasser nachgewaschen, schwach mit Salzsäure angesäuert und im Scheidetrichter zweimal mit je 15 und einmal mit 10 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Man filtriert die Chloroformauszüge und destilliert das Chloroform im Wasserbad ab. Die letzten Chloroformanteile werden mittels Durchblasens von Luft entfernt. Der Rückstand wird unter schwachem Erwärmen in 2 *ccm* Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser auf etwa 50 *ccm* aufgefüllt. Besitzt diese deutlich bitteren Geschmack, so ist Wermut zugegen. Der annähernde Gehalt an Wermutbitterstoff kann durch Vergleich mit der Wermutbitterlösung (1:50 *ccm*) festgestellt werden. Findet man dabei einen Bitterwert unter 0,05 *g* Wermutkraut, so ist ein Zusatz von Wermutwein nicht anzunehmen. Die Geschmacksprüfung erfolgt in der Weise, daß man je 2 *ccm* der Flüssigkeit auf die Zunge bringt und nach Einwirkung von ½ Min. die Intensität des bitteren Geschmacks feststellt. In gleicher Weise wird mit der Kontrollbitterlösung verfahren. Es empfiehlt sich, nach jeder Probe den Mund auszuspülen.

Der Erfolg dieser Arbeitsweise wird aber in Frage gestellt, wenn von der Möglichkeit Gebrauch gemacht worden ist, die Bitterstoffe durch Kohle zu beseitigen. Da es aber in der Kälte nicht gelingt, die Bitterstoffe restlos zu entfernen, so empfiehlt es sich immerhin, bei Verdacht auf Bitterstoff zu prüfen. Der Verdacht, ob entwermutisierter Wein vorliegt, wird dann noch dadurch verstärkt, wenn es gelingt, Kohle in ihm nachzuweisen. Die im Handel befindlichen Asbestfilter lassen, wie durch Versuche festgestellt werden konnte, stets Spuren von fein verteiltem Kohlenstaub hindurch. Seinen Nachweis führt man in der Weise, daß man 100 *ccm* des umgeschüttelten Weines zentrifugiert, vorsichtig vom Bodensatz abgießt, mit Wasser auffüllt, umschüttelt und nochmals zentrifugiert. Bei Gegenwart von Spuren von Kohle sieht man beim Betrachten des Gläschens von oben gegen eine weiße Unterlage einen schwarzen Ring. Zu seiner Identifizierung dient die mikrochemische Prüfung. Kohlenteilchen stellen schwarze, scharfkantige Stückchen dar, die weder durch Zusatz von Lauge noch durch Zusatz von Säure verändert werden.

Herstellung der Vergleichslösung zur Bestimmung von Wermutbitterstoff. 5 *ccm* Wermuttinktur (DAB) 1:5 werden mit etwa 50 *ccm* Wasser verdünnt und im Scheidetrichter zweimal mit je 15 *ccm* Petroläther (zur Entfernung der ätherischen Öle) ausgeschüttelt. Die zurückgebliebene wäßrige Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis der Geruch nach Petroläther verschwunden ist. Dann werden 5 Tropfen 10%iges Ammoniak und 2,5 *ccm* Bleiessig zugegeben; nach dem Absetzenlassen wird der Überschuß an Bleiessig durch 5 *ccm* gesättigte Natriumsulfatlösung beseitigt. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und filtriert. Das Filter wird zweimal mit 15 *ccm* Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Salzsäure schwach angesäuert und zweimal mit je 15 *ccm*, einmal mit 10 *ccm* Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das Chloroform

wird abgedampft, der Rückstand in 2 *ccm* Alkohol gelöst und mit Wasser auf 50 *ccm* aufgefüllt. Diese Lösung enthält in 50 *ccm* die Bitterstoffe von 1 *g* Wermutkraut. Als Vergleichslösung dienen bei der Geschmacksprüfung je 2,5, 5, 7,5 *ccm* usw. mit Wasser auf je 50 *ccm* aufgefüllt. Die Grénze des gerade noch wahrnehmbaren bitteren Geschmacks erhält man bei Verdünnung von 2,5 *ccm* auf 50 *ccm* mit Wasser, entsprechend 0,05 *g* Wermutkraut. 5 *ccm*, entsprechend 0,1 *g* Wermutkraut, geben in der vorgeschriebenen Verdünnung bereits einen deutlich bitteren Geschmack.

Wermutwein wird nach der Verordnung vom 20. März 1936 beurteilt: § 1. „Wermutwein ist das aus Wein unter Verwendung von Wermutkraut hergestellte Getränk, in dem der dem Wermutkraut eigentümliche Geschmack deutlich hervortritt." Nach § 2 sind Kräuterweine die aus Wein unter Verwendung von würzenden Stoffen hergestellten Getränke, Wermutwein gehört jedoch nicht dazu. § 4 verbietet die Verwendung von Wermutkraut zu Kräuterwein, § 8 die Verwendung von Wermutwein zur Herstellung von weinhaltigen Getränken. Der Sinn dieser Bestimmungen ist der, daß ein zollvergünstigter wermutisierter Wein nur als solcher, nicht aber im Gemisch mit Weinen anderer Art verwendet werden darf.

Herstellung, Untersuchung und Beurteilung von Weinbrandbohnen sind Gegenstand einer Abhandlung von Br. Roßmann[1]).

P. Valaer und W. H. Frazier[2]) studierten die Veränderungen, die Wisky während einer vierjährigen Lagerung erleidet. In den ersten 6 Monaten ist die Zunahme an Säuren, Estern, Trockensubstanz und Farbstoff am größten. Für die ganze Lagerungsdauer ist eine Zunahme von Säuren und Estern festzustellen, dagegen fällt der Fuselölgehalt. Schnellalterung erhöht Farbe, Trockensubstanz und Säuren. Whisky verändert sich auch beim Stehen im Glas, wobei gewöhnlich die Säuren abnehmen, Ester und Färbung zunehmen. Vier Jahre in Glas aufbewahrter Whisky verlor praktisch seinen ganzen abfälligen Geschmack und Geruch. Die Säurezunahme in angekohlten Fässern beruht teils auf Auslaugung nicht flüchtiger Säuren aus dem Holz, in der Hauptsache aber auf Bildung flüchtiger Säuren während des Alterungsvorganges.

Nach Versuchen von Fr. Earl Ray[3]) gibt Whisky ein charaktetistisches UV-Lichtabsorptionsspektrum. Beim Altern wird die Absorption deutlich erhöht. A. Grohmann-Mainz.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dchio.

Literatur. W. Brandrup, Galenische Pharmazie. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig 1940. VIII, 55 Seiten. Preis brosch. RM. 2.80.

---

[1]) Deutsche Lebensm. Rdsch. 1935, S. 121. — [2]) Ind. Eng. Chem. 28, 92 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. 28, 302 (1936).

Die vorliegende Schrift ist als Band 4 der von K. H. Bauer herausgegebenen Sammlung „Die Lehrapotheke" erschienen. Auf den Zweck der Sammlung ist in der Besprechung eines früheren Bandes[1]) hingewiesen worden. Der Band „Galenische Pharmazie" soll nun den angehenden jungen Apotheker mit den galenischen Präparaten bekannt machen, die den Namen des großen griechischen Arztes Galenos lebendig erhalten; dementsprechend beschäftigen sich die verschiedenen Kapitel der Schrift mit dem destillierten Wasser, den aromatischen Wässern, den arzneilichen Spirituosen, den Tinkturen, Dekokten, Extrakten, Weinen, den Pillen, Salben, Emulsionen, Linimenten, Seifen und Pflastern usw. Die Ausführungen sind dem Zweck entsprechend kurz und klar gefaßt, bringen aber alles Wesentliche.

Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Heeres-Sanitätswesens. Herausgegeben von der Heeres-Sanitätsinspektion des Oberkommandos des Heeres. Heft 111: Arbeiten aus den chemischen Untersuchungsstellen. XIV. Teil. 91 Seiten. Verlag von E. S. Mittler & Sohn, Berlin 1940. Preis kart. RM. 2.—.

Das vorliegende Heft enthält folgende Arbeiten aus den der Heeres-Sanitätsinspektion unterstehenden chemischen Untersuchungsstellen: H. Patzsch, Über die Lagerbeständigkeit einiger pharmazeutischer Zubereitungen. — Ph. Fresenius, Photometrie substituierter Barbitursäuren[2]). — Hebler und Willecke, Beitrag zur Lösung des Problems des Korrosionsschutzes ärztlicher Instrumente. — H. Diller, Zur chemischen Bestimmung von Vitamin B 1, I. und II. Teil. — O. Eichler, Die mikroskopische Untersuchung von Verbandwatte. — H. Moser, Über den Arbutingehalt der Birn- und Bärentraubenblätter. — Diese kurze Inhaltsangabe läßt erkennen, daß hier Abhandlungen veröffentlicht werden, die auch über das Heeres-Sanitätswesen hinaus Interesse finden werden. R. Fresenius.

Pharmazeutische Präparate. Bei der Titration von Cantharidin haben B. P. Hecht und L. M. Parks[3]) festgestellt, daß es in Gegenwart organischer Lösungsmittel weder direkt noch indirekt alkalimetrisch bestimmbar ist. Diese Erscheinung beruht nicht auf der Einwirkung der Titerflüssigkeiten, sondern auf der die Dissoziation störenden Einwirkung des Lösungsmittels. Die Titration gelingt, wenn man das Cantharidin in Aceton löst, alkoholische Kalilauge zugibt und das Lösungsmittel vertreibt, oder wenn man das Cantharidin mit wäßriger Alkalilösung erhitzt und den Alkaliüberschuß zurücktitriert. Die Dissoziationskonstante von Cantharidin liegt zwischen derjenigen der Borsäure und der des Schwefelwasserstoffs. Das Kaliumsalz des Cantharidins zeigt in Lösungen einen p_H-Wert von etwa 9,5—10, so daß etwa 2% des Salzes hydrolytisch gespalten sind.

Verschiedene Farbreaktionen pharmazeutischer Präparate, die man zu ihrer Bestimmung mit Hilfe der Mikro- oder Tüpfel-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 238 (1939/40). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **120**, 297 (1940). — [3]) Journ. Americ. pharmac. Assoc., Sci Edit. **29**, 71 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3225 (1940).

analyse benutzen kann, teilen L. M. Kuhlberg und Sch. Je. Pressmann[1]) mit. So gibt Antipyrin mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung, nach Überführung in seine Nitrosoverbindung aber eine Blaugrünfärbung. Pyramidon gibt mit $FeCl_3$ eine Blaufärbung, mit Ammoniumpersulfat aber eine blauviolette Färbung, mit Silbernitrat bildet es eine kolloidale Silberfällung unter Violettrosafärbung. Acetylsalicylsäure läßt sich nachweisen durch Aufkochen mit alkoholischem Ammoniak und alkoholischer Kalilauge, nachheriges Ansäuern mit alkoholischer Salzsäure und Zusatz wäßriger Eisenchloridlösung, es entsteht dabei eine rotviolette Färbung. Phenacetin gibt eine gelborange Färbung, wenn man es zuerst mit 1,2-naphtochinon-4-sulfosaurem Natrium und 0,5 n-Lauge behandelt und dann 2 n-Essigsäure zusetzt; eine Gelbfärbung tritt auf, wenn man es mit Kalilauge versetzt, diazotiert und mit 8-Oxychinolin versetzt. Salicylsäure gibt mit Ammoniumpersulfat ebenfalls eine Gelbfärbung, dabei beträgt die Empfindlichkeit 10^{-6}. Eine Gelbfärbung tritt auch mit Sulfanilsäure und Natriumnitrit ein; hier beträgt die Empfindlichkeit 10^{-5}. Eine Rotfärbung gibt Salicylsäure mit Benzidin oder Toluidin. Verdunstet man eine ätherische Lösung von Salicylsäure mit $FeCl_3$, so tritt Violettfärbung ein. Bei Behandlung von Antifebrin mit Schwefelsäure bildet sich Anilin, das mit Kaliumdichromat eine Rotfärbung gibt; diese Reaktion ist auch für Pyramidon, Antipyrin, Aspirin oder Phenacetin anwendbar. Weißes Streptocid gibt eine Rotfärbung, wenn man es in saurer Lösung mit Natriumnitrit und Oxychinolin und darauf mit 3%iger Natronlauge versetzt. Rotes Streptocid wird durch eine Lösung von $TiSO_4$ in Salzsäure entfärbt, gibt aber auf Zusatz von Ammoniumpersulfat eine Rotfärbung, die auch bei Behandlung mit Natriumnitrit, Oxychinolin und Natronlauge auftritt.

Zur Bestimmung von o-Phthalsäurebisdiäthylamid gibt R. Vesterberg[2]) eine Methode an, nach der man es aus Handelspräparaten wie Neospiran und Pafaleptin erst mit Pentan extrahiert und es dann durch Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl bestimmt.

Bei der jodometrischen Titration von Natriumphenylpyrazolonaminomethansulfonat (Melubrin) konnte M. M. H. Evers[3]) feststellen, daß dabei in Gegenwart von Natriumacetat von 1 Mol. Melubrin 4 J verbraucht werden. Hierbei bildet sich über 4-Formaminoantipyrin das 4-Aminoantipyrin. Bei den Versuchen wurden verschiedene Puffer wie Natriumphosphat, Natriumhydrogencarbonat und Borax verwendet, doch erwies sich Natriumacetat als am geeignetsten.

Zur titrimetrischen Bestimmung von Amidochlorquecksilber in Emulsionscreme verfahren M. Eidermann und Z. Asimowa[4]) nach der Methode von E. Rupp und L. Krauss[5]). Zur Ausführung wägt man 3—5 *g* der Creme in einen mit Luftkühler versehenen

[1]) Pharmaz. Journ. (russ.) **13**, Nr. 1, 17 (1940); durch Chem Zentrbl. **111**, II, 3366 (1940). — [2]) Svensk. farmac. Tidskr. **44**, 245 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3366 (1940). — [3]) Pharm. Weekbl. **77**, 1081 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3668 (1940). — [4]) Öl- und Fett-Ind. (russ.) **16**, Nr. 2, 25 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3515 (1940). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **46**, 439 (1907). — E. Rupp, vgl. diese Ztschrft. **48**, 507 (1909).

Erlenmeyerkolben ein und setzt 15—20 *ccm* Salpetersäure (D 1,20) hinzu. Man erhitzt zum Sieden, läßt dann die Schichten sich trennen und filtriert, worauf man den Rückstand gut auswäscht. Filtrat und Waschwasser vereinigt man und bestimmt in ihnen das Quecksilber rhodanometrisch mit einer 0,5 n-Ammoniumrhodanidlösung, von der 1 *ccm* 0,0296 *g* Amidochlorquecksilber entspricht, wie durch verschiedene Versuche festgestellt worden ist.

Zur Bestimmung von Quecksilber in Komplexsalzen, Tabletten und Salben lösen J. T. Read und R. F. Maize[1]) die Probe in Salzsäure, setzen Zinkpulver zu und waschen nach der Umsetzung das gebildete Amalgam chlorfrei. Dann lösen sie es in Salpetersäure und bestimmen das Quecksilber rhodanometrisch. Bei Salben löst man in Äther, schüttelt mit Salzsäure aus und behandelt weiter wie schon gesagt.

Zur quantitativen Bestimmung einiger Sulfanilamidverbindungen haben I. St. Nielsen und C. G. Wolffbrandt[2]) Versuche angestellt. Dabei wurden Sulfanilamid, Albucid-Septuron (N-p-Aminobenzolsulfonylacetamid), M. B. 693 (2-Sulfanilylaminopyridin) und Chemosept (2-Sulfanilylaminothiazol) zu den Versuchen herangezogen. Alle diese Präparate lassen sich bromometrisch bestimmen. Dazu löst man etwa 0,3 *g* Substanz in 5 *ccm* verdünnter Salzsäure und füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf. 20 *ccm* dieser Lösung gibt man in einen Jodzahlkolben von 500 *ccm*, neutralisiert mit n-Lauge gegen Phenolphthalein und setzt dann 30 *ccm* Wasser + 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 10 *g* Kaliumbromid und 5 *ccm* konz. Salzsäure hinzu. Nach einer der folgenden Bromierungszeiten setzt man 10 *ccm* einer 10%igen KJ-Lösung hinzu sowie 250 *ccm* Wasser und titriert mit einer 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Die Bromierungszeiten betragen für Sulfanilamid und Albucid-Septuron 5 Min., für M. B. 693 10 Sek., für Chemosept 2 Stdn. Dabei entspricht 1 *ccm* der 0,1 n-Kaliumbromatlösung 0,004302 *g* Sulfanilamid oder 0,005352 *g* Albucid-Septuron oder 0,006228 *g* M. B. 693 oder 0,004251 *g* Chemosept.

Zur Mikrobestimmung der freien Sulfanilamidverbindung in Blut fällt man 2 *ccm* Blut mit 18 *ccm* 40%iger Toluolsulfonsäure, zentrifugiert 3 Min. bei 3000 Umdrehungen, gießt ab und filtriert. 5 *ccm* des Filtrats neutralisiert man gegen Phenolphthalein, versetzt mit 1 Tropfen 4%iger Toluolsulfonsäure und 1 *ccm* p-Dimethylaminobenzaldehydreagens, füllt mit Wasser auf 10 *ccm* auf und untersucht im Pulfrichphotometer mit Filter S 45.

Den Gesamtgehalt an Sulfanilamidverbindungen bestimmt man ebenso, erhitzt aber 5 *ccm* der Probe 2 Stdn. lang im Dampfbade. In analoger Weise kann man auch die Bestimmung in Urin ausführen, ohne eine Ausfällung anzuwenden.

---

[1]) Journ. Americ. pharmac. Assoc., sci. Edit. **29**, 436 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 925 (1941). — [2]) Dansk Tidsskr. Farmac. **14**, 113 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 925 (1941).

Zur Sedimentationsanalyse von Adsorptionskohle macht L. M. Paulssen[1]) darauf aufmerksam, daß sie während der Messung einen bedeutenden Teil des Aufschlämmungsmittels adsorbiert. Im Apparat von Andreasen werden bei Anwendung von Natriumlinolat- und Natriummetaphosphatlösung übereinstimmende Resultate erhalten. — Bei Berechnung der Korngröße ist eine von Andreasen errechnete Formel anzuwenden.

Zur Prüfung von Ingwer geben R. Tzucker und C. B. Jordan[2]) an, daß ein ätherischer Auszug von Ingwer nach dem Verjagen des Äthers mit Schwefelsäure und Vanillin eine azurblaue Färbung gibt. Die Bestimmung der in Äther löslichen Anteile gibt keine reproduzierbaren Werte; gute Werte erhält man durch Bestimmung des in Äther unlöslichen Anteils der Droge. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Edith Kroupa.

Eine mikrobiologische Bestimmungsmethode für Riboflavin, die auf der wachstumsfördernden Wirkung des Vitamins gegenüber dem Lactobacillus casei[3]) beruht, wird von E. E. Snell und F. M. Strong[4]) beschrieben. Die Umsetzungen werden in gewöhnlichen chemischen oder bakteriologischen Probegläschen (16 × 150 oder 20 × 150 *mm*) vorgenommen, die vorteilhaft jedes für sich in einem Metallgestell aufrecht angebracht sind. Zur Bereitung des Nährbodens für 50 dieser Probegläschen mischt man 50 *ccm* einer 5%igen photolysierten Peptonlösung mit einem Gehalt von 6% an Natriumacetat (die Lösung des Peptons in Natronlauge wird photolysiert und dann mit Essigsäure neutralisiert, worauf man noch weiteres Natriumacetat zusetzt; die Lösung wird unter Toluol aufbewahrt), 50 *ccm* einer 0,1%igen Lösung von salzsaurem Cystin (auch diese Lösung wird unter Toluol aufbewahrt), 5 *ccm* einer riboflavinfreien Hefezusatzlösung, von der 1 *ccm* 100 *mg* Hefeextrakt entspricht, 5 *g* Glucose, 2,5 *ccm* einer Lösung A (25 *g* Kaliumdihydrogenphosphat und 25 *g* Dikaliumhydrogenphosphat, gelöst in 250 *ccm* Wasser) sowie 2,5 *ccm* einer Lösung B (10 *g* Magnesiumsulfat, 0,5 *g* Natriumchlorid, 0,5 *g* Ferrosulfat und 0,5 *g* Mangansulfat, gelöst in 250 *ccm* Wasser), stellt mit Natronlauge auf einen p_H-Wert = 6,6—6,8 ein und verdünnt auf 250 *ccm*. Davon pipettiert man in jedes Gläschen 5 *ccm* ein und setzt eine entsprechende Menge des Riboflavin enthaltenden Extraktes zu. Darauf ergänzt man, wenn nötig, auf ein Gesamtvolumen von 10 *ccm* (die Volumina sollen auf ± 0,1 *ccm* genau gemessen werden). Man verschließt mit Wattebäuschchen, sterilisiert im Autoklaven 15 Min. bei 1 *kg/qcm* und läßt abkühlen. Zur Impfung wird in jedes Probegläschen 1 Tropfen

[1]) Dansk Tidsskr. Farmac. **14**, 201 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 925 (1941). — [2]) Journ. Americ. pharmac. Assoc. sci. Edit. **29**, 265 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3366 (1940). — [3]) Wahrscheinlich identisch mit Bacillus casei ε von Freudenreich. — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 346 (1939).

(0,05 *ccm*) einer Suspension von Lactobacillus casei[1]) gebracht, wonach 1—3 Tage bei 37—40° bebrütet wird. Mit jeder Versuchsserie werden Doppelversuche, die je 10 *ccm* 0,0, 0,05, 0,075, 0,1, 0,15 und 0,2 γ, sowie einfache, die 0,3 und 0,5 γ Riboflavin enthalten, angesetzt. Die Auswertung dieser Versuche gestattet die Aufstellung einer Standardkurve.

Zwei Methoden ermöglichen die Messung der durch Riboflavin erzeugten Reaktion, und zwar kann einerseits das Wachstum durch Messung der entstandenen Trübung in einem photoelektrischen Colorimeter nach Evelyn kontrolliert werden. Dazu muß man die Proberöhrchen gut durchschütteln, um eine gleichmäßige Verteilung der Bakterienzellen zu erreichen, worauf man in das Colorimeterröhrchen einfüllt und den durchgehenden Anteil des einfallenden Lichtes unmittelbar am Galvanometer abliest. Wenn trübe oder stark gefärbte Extrakte zu untersuchen sind, kann diese Methode nicht angewendet werden, da Korrekturwerte für vorhandene Trübungen wegen der durch den Wachstumsvorgang bedingten Säurebildung nicht angebracht werden können. Andererseits kann als allgemein anwendbare Methode die während des Wachstums erzeugte Säure durch Titration gemessen werden. Der Inhalt des Proberöhrchens wird in diesem Falle mit 10—20 *ccm* Wasser in ein 125 *ccm* fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht und mit 0,1 n-Natriumhydroxydlösung auf einen p_H-Wert von 6,8—7,0 titriert (Bromthymolblau als Indikator). Eine Vergleichslösung erleichtert die Feststellung des Endpunktes, der auf $\pm$ 0,1 *ccm* reproduzierbar ist. Die Trübung der Kulturen erreicht nach etwa 24 Stdn. ein Maximum, bleibt etwa 48 Stdn. konstant und nimmt dann langsam wieder ab. Messungen werden daher am besten nach 24 Stdn. ausgeführt. Die Säureproduktion dagegen nimmt 3—4 Tage ständig zu, so daß die Methode umso empfindlicher ist, je später titriert wird. Praktisch ergeben sich die gleichen Resultate auch schon nach kürzerer Zeit, weshalb im allgemeinen nach 72 Stdn. titriert wird. Da Trübung und Säurekonzentration innerhalb gewisser Grenzen dem anwesenden Riboflavin direkt proportional sind, kann der Riboflavingehalt einer Probe durch Interpolieren an der Standardkurve ermittelt werden. (Der Gehalt der Probe muß auf den geraden Ast der Eichkurve, d. h. zwischen 0,05 und 0,25 γ je 10 *ccm* fallen.) Praktischerweise wird man von jeder zu untersuchenden Substanz drei in diese Grenzen fallende Mengen (jeweils mit Parallelversuchen) verarbeiten und die erhaltenen Resultate mitteln. Es bereitet keine Schwierigkeiten, in reinen Lösungen selbst wenige hundertstel γ Riboflavin je Kubikzentimeter auf $\pm$ 5% genau zu bestimmen.

Die Riboflavinbestimmung in Naturprodukten kann mitunter direkt nach feinster Verteilung des Materials, meist aber in rohen Extrakten erfolgen. Zur Extraktion wird die feinst zerkleinerte Probe mit einer großen Menge Wasser 15 Min. bei 1 Atmosphäre Druck im Autoklaven behandelt. Die Extraktion mit kochender 0,1 n-Salzsäure und nach-

[1]) In ein steriles Röhrchen, das je 10 *ccm* Nährflüssigkeit 0,5—1 γ Riboflavin enthält, bringt man etwas von der Stammkultur und hält 24 Stdn. bei 37°. Die Zellen werden keimfrei zentrifugiert und wieder in dem gleichen Volumen steriler 0,9%iger Natriumchloridlösung suspendiert.

folgendem Neutralisieren ist ebenso wirksam, nur dürfen in diesem Falle höchstens 50 *mg* Natriumchlorid mit dem zu analysierenden Anteil in die Probegläschen gegeben werden (größere Mengen steigern zuerst die Reaktion gegenüber einer gegebenen Menge Riboflavin, während sie später abschwächend wirken). Die Abtrennung des festen Materials erfolgt fallweise durch Zentrifugieren oder Filtration. Die Verläßlichkeit der Methode wurde durch Testversuche mit bekannten Mengen Riboflavin in Gegenwart des natürlichen Materials geprüft, wobei der diesem Material eigene Riboflavingehalt vorher durch Photolyse bei einem p_H-Wert von 7 unwirksam gemacht wurde (vielstündiges Bestrahlen dünner Schichten aus geringer Entfernung bei Zimmertemperatur mit starken Lampen). Bei der Untersuchung von Milch- und Leberproben konnte zugesetztes Riboflavin auf mindestens 10% genau bestimmt werden. Der mittlere Wert für die Bourquin-Sherman-Einheit ergab sich aus diesen Versuchen zu 2,19 γ je Einheit. Die größte Differenz zwischen Versuchen an gleichem Material, die in einem Zeitintervall von 2 Wochen ausgeführt wurden, beträgt etwa 8%. Es ist wahrscheinlich, daß Riboflavin auch in gebundener Form durch den Bakterientest erfaßbar ist, da bei Untersuchungen von Hefe- und Leberproben, die bekanntlich das Riboflavin hauptsächlich in gebundener Form enthalten, ebenso hohe oder noch höhere Werte als nach anderen Methoden gefunden wurden. Da reines Riboflavin als Zusatz zu photolysierten Extrakten, die die ursprünglich vorhandenen wachstumshemmenden Substanzen noch enthalten mußten, einwandfrei wiedergefunden werden konnte, erscheint die durch hemmende Stoffe bedingte Gefahr unwesentlich. Bezüglich anregender Stoffe wurde angenommen, daß ihr Effekt bei Gegenwart unteroptimaler Mengen eines wesentlichen Wachstumsfaktors, wie ihn Riboflavin darstellt, vernachlässigt werden kann. Die Stichhaltigkeit dieser Annahme wurde ebenfalls durch quantitative Bestimmung reiner Riboflavinzusätze bewiesen, zumal die Zerstörung anderer Wachstumsstoffe unter den milden Bedingungen der Photolyse unwahrscheinlich ist. Die Gegenwart von Nährsubstanzen, wie Glucose und Pepton, in der doppelten Menge wie sonst üblich, ergab eine Erhöhung der Resultate um weniger als 10%. Bei kleinen Riboflavingehalten wird unter Umständen eine weitere Reinigung der Extrakte notwendig sein. Eine Verunreinigung der Kulturen mit anderen Mikroorganismen würde natürlich zu falschen Ergebnissen führen. Da die Methode meistens mit rohen Extrakten und in manchen Fällen sogar unmittelbar mit der Probe durchführbar ist, erübrigt sich im allgemeinen eine mit der Gefahr von Riboflavinverlusten verbundene Reinigung. Außerdem erfordert das Verfahren wenig Probe und ist verhältnismäßig rasch ausführbar. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 10%; vergleichende Versuche können leider wegen der fraglichen Genauigkeit des Rattentestes nicht entsprechend ausgewertet werden. Edith Kroupa.

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Elektrometrische Bestimmung von QuecksilberI neben QuecksilberII (E. Michalski) 293
Bestimmung von Magnesium (Rodica N. Costeanu) 293
Direkte Bestimmung von Natrium (R. Liegeois. M. Axt) . . . 293
Nachweis von Nitrit auch neben Nitrat (E. Percs) 294
Oxydimetrische Bestimmung von Hydrazin (L. Szebellédy und W. Madis) 294
Mikroanalyse von Quecksilber (A. Stock und Nelly Neuenschwander-Lemmer. A. Stock. N. D. Costeanu) 294
Mikroanalyse von Kobalt (P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Corbaz. H. Gotô. F. Hecht und F. Korkisch) 298
Mikrobestimmung von Kobalt und Kupfer (I. M. Korenman, A. M. Lyssenko und Ch. W. Morduschenko) 302

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur (H. Holthöfer und A. Juckenack) 302
Wein (Chelle, Dubaquié und Vitte. L. Colombier und E. Clair. John B. Wilson. L. C. E. Kniphorst und C. I. Kruisheer. C. von der Heide und W. Zeisset. J. Alfa. Ph. Malvezin. M. Fatome. Mark M. Morris. P. Jaulmes. J. S. Shoemaker. E. Bremond. Elisabeth Bischoff. L. Genevois. J. Ribéreau-Gayon. R. Martin und Castaing. Chelle, Dubaquié und Turbet. L. Ferré und A. Michel. C. von der Heide. K. Bässler und Fr. Trauth. Ernst Vogt. C. Warcollier und A. Le Moal. O. Noetzel. Br. Roßmann. P. Valaer und W. H. Frazier. Fr. Earl Ray) 303

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur (W. Brandrup. Heeres-Sanitätsinspektion. H. Patzsch. Ph. Fresenius. Hebler und Willecke. H. Diller. O. Eichler. H. Moser) 314
Pharmazeutische Präparate (B. P. Hecht und L. M. Parks. L. M. Kuhlberg und Sch. Je. Pressmann. R. Vesterberg. M. M. H. Evers. M. Eidermann und Z. Asimowa. J. T. Read und R. F. Maize. I. St. Nielsen und C. G. Wolffbrandt. L. M. Paulsen. R. Tzucker und C. B. Jordan) 315

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Mikrobiologische Bestimmung von Riboflavin (E. E. Snell und F. M. Strong) 318

Redaktion geschlossen am 1. September 1941.

Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Reimers, F., Beiträge zur analytischen Chemie der p-Oxybenzoesäureester (eingel. 18. 8. 41).

Thilenius, R., Eine Gasbürette mit mechanischer Reduktion des Gasvolumens auf Normalbedingungen (eingel. 28. 8. 41).

Grote, Fr., Kritische Untersuchung der Bleibestimmung nach dem Chromatverfahren (eingel. 30. 8. 41).

Wir suchen zum baldigen Antritt

Chemotechniker(innen)

Jüngere Laboranten(innen)
für das Betriebsstoff-Laboratorium

Jüngere Chemotechniker(innen)
für anorganische Analysen

Chemiker oder **Chemotechniker**
für Spektralanalysen

Bewerber müssen Erfahrungen in der qualitativen und quantitativen Spektralanalyse besitzen oder befähigt sein, sich in dieses Gebiet rasch einzuarbeiten.

Angebote mit handgeschriebenem Lebenslauf, lückenlosen Zeugnisabschriften, neuerem Lichtbild, Angabe des Gehaltsanspruches sowie des frühesten Antrittstermins sind unter Nennung der Kennziffer **D 31** zu richten an

JUNKERS

Flugzeug- und -Motorenwerke Aktiengesellschaft
Hauptverwaltung **Dessau**, Hermann-Göring-Straße 141

Filtriertiegel
glühbeständig gewichtskonstant
DRP

Neue Form mit erhöht eingesetztem Filterboden. Neue größere Porosität

STAATLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN

Wir suchen zum baldigen Eintritt
Laboranten
Laborantinnen sowie
Arbeitskräfte mit Vorkenntnissen in Laboratoriumsarbeiten.
Bewerbungen mit Lichtbild, Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen und frühestem Eintrittstermin sind zu richten an die
BUNA-WERKE
Gesellschaft mit beschr. Haftung
Personalbüro für Angestellte
Schkopau über Merseburg.

Bücher Chemie und Technik
alt und neu
Ankauf - Verkauf
Sonder-Kataloge gratis! **Hugo Blanck**
Chemische u. technische Buchhandlung
Berlin-Charlottenburg 2 Knesebeckstraße 94
Telefon 315833

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.